

PCT/JP 2004/008472

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

10.06.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 6月11日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-166187
[ST. 10/C]: [JP 2003-166187]

出 願 人
Applicant(s): 日立化成工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

REC'D 29 JUL 2004

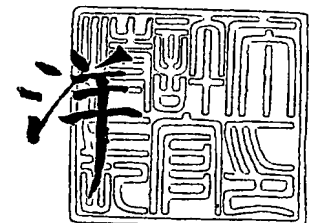
WIPO

PCT

2004年 7月14日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特2004-3061029

【書類名】 特許願

【整理番号】 HTK-660

【提出日】 平成15年 6月11日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C23C 14/06
C23C 14/34

【発明の名称】 フィルム状接着剤、及びその製造方法、並びに接着シート及び半導体装置

【請求項の数】 27

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県つくば市和台4-8 日立化成工業株式会社 総合研究所内

 【氏名】 増子 崇

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県つくば市和台4-8 日立化成工業株式会社 総合研究所内

 【氏名】 大久保 恵介

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県つくば市和台4-8 日立化成工業株式会社 総合研究所内

 【氏名】 畠山 恵一

【特許出願人】

 【識別番号】 000004455

 【氏名又は名称】 日立化成工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100083806

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 三好 秀和

【選任した代理人】

【識別番号】 100068342

【弁理士】

【氏名又は名称】 三好 保男

【選任した代理人】

【識別番号】 100100712

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩▲崎▼ 幸邦

【選任した代理人】

【識別番号】 100087365

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗原 彰

【選任した代理人】

【識別番号】 100100929

【弁理士】

【氏名又は名称】 川又 澄雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100095500

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 正和

【選任した代理人】

【識別番号】 100101247

【弁理士】

【氏名又は名称】 高橋 俊一

【選任した代理人】

【識別番号】 100098327

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 俊雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001982

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0302311

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 フィルム状接着剤、及びその製造方法、並びに接着シート及び半導体装置

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも接着剤層を有してなるフィルム状接着剤であって、前記接着剤層は、(A) SP値が $10.0 \sim 11.0$ (cal/cm^3) $1/2$ であるポリイミド樹脂、及び(B)室温で固体状のエポキシ樹脂を含有し、 $\tan \delta$ ピーク温度が $-20 \sim 60^\circ\text{C}$ かつフロー量が $100 \sim 1500 \mu\text{m}$ であるフィルム状接着剤。

【請求項2】 前記(B)エポキシ樹脂が3官能以上のエポキシ樹脂である請求項1に記載のフィルム状接着剤。

【請求項3】 前記(A)ポリイミド樹脂100重量部に対して、前記(B)エポキシ樹脂が1～50重量部を含有してなる請求項1又は2に記載のフィルム状接着剤。

【請求項4】 前記(A)ポリイミド樹脂として、DSCによる発熱開始温度と発熱ピーク温度の差が 10°C 以内の条件を満たす酸二無水物とジアミンとを反応させて得られるポリイミド樹脂を、全ポリイミド樹脂の50wt%以上含有し、

前記フィルム状接着剤をシリコンウエハに 80°C でラミネートした段階で、前記シリコンウエハに対する 25°C での 90° ピール剥離力が $20\text{N}/\text{m}$ 以上である請求項1～3のいずれか1項に記載のフィルム状接着剤。

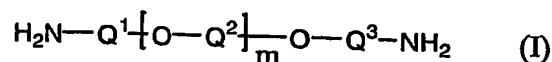
【請求項5】 さらに(C)エポキシ樹脂硬化剤を含有してなる請求項1～4のいずれか1項に記載のフィルム状接着剤。

【請求項6】 前記(C)エポキシ樹脂硬化剤は、分子中に水酸基を2個以上を有し、数平均分子量が $400 \sim 1500$ であるフェノール系化合物である請求項1～5のいずれか1項に記載のフィルム状接着剤。

【請求項7】 前記(B)エポキシ樹脂のエポキシ当量と、前記(C)エポキシ樹脂硬化剤のOH当量の当量比が、 $0.95 \sim 1.05 : 0.95 \sim 1.05$ である請求項6に記載のフィルム状接着剤。

【請求項 8】 前記 (A) ポリイミド樹脂が、テトラカルボン酸二無水物と下記式 (I)

【化 1】

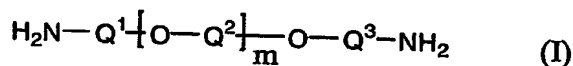


(式中、 Q^1 、 Q^2 及び Q^3 は各々独立に炭素数 1～10 のアルキレン基を示し m は 2～80 の整数を示す)

で表される脂肪族エーテルジアミンが全ジアミンの 1 モル%以上を含むジアミンとを反応させて得られるポリイミド樹脂である請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載のフィルム状接着剤。

【請求項 9】 前記 (A) ポリイミド樹脂が、テトラカルボン酸二無水物と下記式 (I)

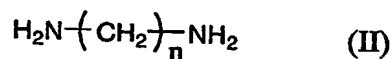
【化 2】



(式中、 Q^1 、 Q^2 及び Q^3 は各々独立に炭素数 1～10 のアルキレン基を示し m は 2～80 の整数を示す)

で表される脂肪族エーテルジアミンが全ジアミンの 1～90 モル%、下記一般式 (I I)

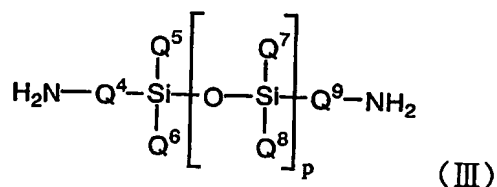
【化 3】



(式中、 n は 5～20 の整数を示す)

で表される脂肪族ジアミンが全ジアミンの 0～99 モル%、及び下記一般式 (I I I)

【化 4】



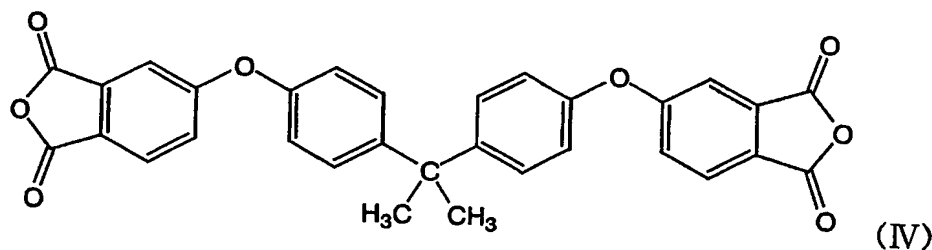
(式中、 Q^4 及び Q^9 は各々独立に炭素数 1～5 のアルキレン基又は置換基を有してもよいフェニレン基を示し、 Q^5 、 Q^6 、 Q^7 、及び Q^8 は各々独立に炭素数 1～5 のアルキル基、フェニル基又はフェノキシ基を示し、 p は 1～5 の整数を示す)

で表されるシロキサンジアミンが全ジアミンの 0～99 モル%を含むジアミンとを反応させて得られるポリイミド樹脂である請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載のフィルム状接着剤。

【請求項 10】 前記 (A) ポリイミド樹脂が、エステル結合を含有しないテトラカルボン酸二無水物の含量が全テトラカルボン酸二無水物の 50 モル%以上であるテトラカルボン酸二無水物と、ジアミンとを反応させて得られるポリイミド樹脂である請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載のフィルム状接着剤。

【請求項 11】 前記エステル結合を含有しないテトラカルボン酸二無水物が、下記一般式 (I V)

【化 5】

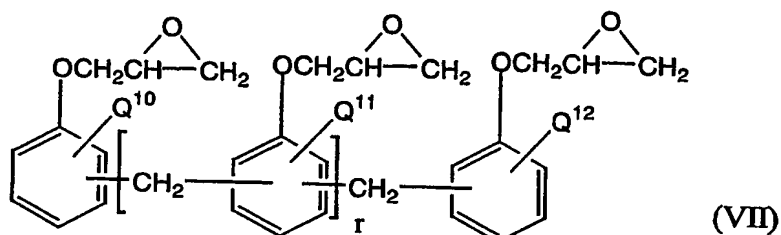


で表されるテトラカルボン酸二無水物である請求項 10 に記載のフィルム状接着剤。

【請求項 12】 前記 (B) 固体状かつ 3 官能以上のエポキシ樹脂が、下記

一般式 (VII)

【化6】



(式中、Q¹⁰、Q¹¹及びQ¹²は各々独立に水素又は炭素数1～5のアルキレン基又は置換基を有してもよいフェニレン基を示し、rは1～20の整数を示す)で表されるノボラック型エポキシ樹脂である請求項1～11のいずれか1項に記載のフィルム状接着剤。

【請求項13】 前記(C)エポキシ樹脂硬化剤が、トリスフェノール系化合物である請求項6に記載のフィルム状接着剤。

【請求項14】 さらに(D)フィラーを含有してなる請求項1～13のいずれか1項に記載のフィルム状接着剤。

【請求項15】 前記(D)フィラーが絶縁性のフィラーである請求項14に記載のフィルム状接着剤。

【請求項16】 前記(D)フィラーの平均粒子径が10 μm以下、最大粒子径が25 μm以下である請求項14又は15に記載のフィルム状接着剤。

【請求項17】 前記(D)フィラーの含量が1～50体積%である請求項14～16のいずれか1項に記載のフィルム状接着剤。

【請求項18】 表面にソルダーレジスト材が設けられた有機基板上に、前記フィルム状接着剤を介してチップをダイボンディングし、前記フィルム状接着剤を加熱硬化して得られたフィルム状接着剤付き有機基板が、以下の要件：

- (1) 260℃の熱盤上で30秒加熱した際に発泡の発生が認められない；
- (2) 260℃の熱盤上で30秒加熱した後のせん断接着強度又はピール強度が5 N/chip以上である；

の少なくとも1つを満たす請求項1～17のいずれか1項に記載のフィルム状接

着剤。

【請求項 19】 前記フィルム状接着剤の表面エネルギーと、ソルダーレジスト材が付いた有機基板の表面エネルギーの差が 10 mN/m 以内である請求項 18 に記載のフィルム状接着剤。

【請求項 20】 半導体素子と半導体搭載用支持部材とを貼り合わせるためのダイボンディング用接着材料である請求項 1～19 のいずれか 1 項に記載のフィルム状接着剤。

【請求項 21】 前記半導体搭載用支持部材が、有機レジスト層を具備してなる有機基板である請求項 20 に記載のフィルム状接着剤。

【請求項 22】 少なくとも粘接着剤層、及び請求項 1～21 のいずれか 1 項に記載のフィルム状接着剤層とを有してなる接着シート。

【請求項 23】 基材層、粘接着剤層、及び請求項 1～21 のいずれか 1 項に記載のフィルム状接着剤層とがこの順に形成されてなる接着シート。

【請求項 24】 前記粘接着剤層が、放射線硬化型粘接着剤層である請求項 23 に記載の接着シート。

【請求項 25】 シリコンウェハに 80°C でラミネートした段階で、前記シリコンウェハに対する 25°C での 90° ピール剥離力と、露光量 500 mJ/cm^2 の条件で UV 照射した後の放射線硬化型粘接着剤層に対する 25°C での 90° ピール剥離力の差が 5 N/m 以上である請求項 24 に記載の接着シート。

【請求項 26】 請求項 1～25 のいずれかに記載のフィルム状接着剤の塗工用のワニス溶剤が含窒素化合物であることを特徴とするフィルム状接着剤の製造方法。

【請求項 27】 請求項 1～21 のいずれか 1 項に記載のフィルム状接着剤を介して、

- (1) 半導体素子と半導体搭載用支持部材、及び
 - (2) 半導体素子同士、
- の少なくとも 1 つが接着された構造を有してなる半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、フィルム状接着剤、及びその製造方法、並びに接着シート及び半導体装置に関する。

【0002】**【従来の技術】**

従来、半導体素子と半導体素子搭載用支持部材の接合には、銀ペーストが主に使用されていたが、近年の半導体素子の小型化・高性能化に伴い、使用される支持部材にも小型化、細密化が要求されるようになってきており、こうした要求に対して、銀ペーストでは、はみ出しや半導体素子の傾きに起因するワイヤボンディング時における不具合の発生、接着剤層の膜厚の制御困難性、及び接着剤層のボイド発生などにより、上記要求に対処しきれなくなっている。そのため、上記要求に対処するべく、近年、フィルム状の接着剤が使用されるようになってきた（例えば、特許文献1、特許文献2参照）。

【0003】

このフィルム状接着剤は、個片貼付け方式あるいはウェハ裏面貼付け方式において使用されている。前者の個片貼付け方式のフィルム状接着剤を用いて半導体装置を製造する場合、リール状のフィルム状接着剤をカッティングあるいはパンチングによって個片に切り出した後、支持部材に接着し、上記フィルム状接着剤付き支持部材に、ダイシング工程によって個片化された半導体素子を接合して半導体素子付き支持部材を作製し、その後、ワイヤボンド工程、封止工程などを経ることによって半導体装置が得られる（例えば、特許文献3参照）。しかし、上記個片貼付け方式のフィルム状接着剤を用いるためには、フィルム状接着剤を切り出して支持部材に接着する専用の組立装置が必要であることから、銀ペーストを使用する方法に比べて製造コストが高くなるという問題があった。

【0004】

一方、ウェハ裏面貼付け方式のフィルム状接着剤を用いて半導体装置を製造する場合、まず半導体ウェハの裏面にフィルム状接着剤を貼付け、さらにフィルム状接着剤の他面にダイシングテープを貼り合わせ、その後、上記ウェハからダイシングによって半導体素子を個片化し、個片化したフィルム状接着剤付き半導体

素子をピックアップし、それを支持部材に接合し、その後の加熱、硬化、ワイヤボンドなどの工程を経ることにより、半導体装置が得られることとなる。このウェハ裏面貼付け方式のフィルム状接着剤は、フィルム状接着剤付き半導体素子を支持部材に接合するため、フィルム状接着剤を個片化する装置を必要とせず、従来の銀ペースト用の組立装置をそのままあるいは熱盤を付加するなどの装置の一部を改良することにより使用できる。そのため、フィルム状接着剤を用いた組立方法の中で製造コストが比較的安く抑えられる方法として注目されている（例えば、特許文献4参照）。

【0005】

しかし、最近になって、上述の半導体素子の小型薄型化・高性能化に加えて、多機能化が進み、それに伴って2個以上の半導体素子を積層化した3Dパッケージが急増しており、それに伴って半導体ウェハのさらなる極薄化が進んでいる。

このような極薄ウェハは脆く割れやすいため、搬送時のウェハ割れや、ウェハ裏面へのフィルム状接着剤の貼付け時（すなわちラミネート時）のウェハ割れの発生が顕在化してきた。これを防止するため、ウェハ表面に材質がポリオレフィン系のバックグラインドテープを保護テープとして貼り合わせる手法が採用されつつある。しかし、上記バックグラインドテープの軟化温度が100℃以下であるため、ウェハ裏面に100℃以下の温度でラミネートが可能なフィルム状接着剤の要求が強くなってきている。

さらに、ダイシング後のピックアップ性、すなわち上記フィルム状接着剤とダイシングテープとの易剥離性等、パッケージ組立時の良好なプロセス特性が求められる。

【0006】

このような低温ラミネート性を含むプロセス特性とパッケージとしての信頼性、すなわち耐リフロー性を高度に両立できるフィルム状接着剤に対する要求が強くなってきている。

【0007】

これまで、低温加工性と耐熱性を両立すべく、比較的T_gが低い熱可塑性樹脂と、熱硬化性樹脂を組み合わせたフィルム状接着剤が提案されている（例えば、

特許文献5参照)。

【0008】

【特許文献1】

特開平3-192178号

【特許文献2】

特開平4-234472号

【特許文献3】

特開平9-17810号

【特許文献4】

特開平4-196246号

【特許文献5】

特許第3014578号

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

上記熱硬化性樹脂には、熔融粘度を下げる目的で、液状タイプのものが選択された材料設計も検討されている。しかしながら、上記熱硬化性樹脂として、液状のエポキシ樹脂を選択すると、塩素イオン等のイオン性不純物が一定量以上含まれるため半導体素子又は配線の腐食の原因となる可能性がある。また、生体又は環境への負荷を低減する目的で、環境への影響の少ない熱硬化性樹脂の選択及び使用が望まれている。これらの問題を踏まえた上で、上述の低温ラミネート性と耐リフロー性を両立させるためには、さらなる詳細な材料設計が必要である。

【0010】

以上より、(1) 極薄ウェハの保護テープ又は貼り合わせるダイシングテープの軟化温度よりも低い温度でウェハ裏面にラミネートできるフィルム状接着剤が求められていた。また(2) ウェハの反り等の熱応力を低減でき、ダイシング時のチップ飛びもなくピックアップ性も良好である、半導体装置の製造工程を簡略化可能とするフィルム状接着剤が求められていた。さらに(3) 耐熱性及び耐湿信頼性に優れるフィルム状接着剤が求められていた。特に、上記(3)を満足させるためには、吸湿加熱の条件で、発泡及び剥離の抑制が重要なポイントになる

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、フィルム状接着剤、及びその製造方法、並びに接着シート及び半導体装置に関する。

【0012】

本発明は以下の内容に関する。

<1> 少なくとも接着剤層を有してなるフィルム状接着剤であって、前記接着剤層は、(A) SP値が $10.0 \sim 11.0$ (cal/cm^3)^{1/2}であるポリイミド樹脂、及び(B)室温で固体状のエポキシ樹脂を含有し、

$\tan \delta$ ピーク温度が $-20 \sim 60^\circ\text{C}$ かつフロー量が $100 \sim 1500 \mu\text{m}$ であるフィルム状接着剤。

<2> 前記(B)エポキシ樹脂が3官能以上のエポキシ樹脂である前記<1>に記載のフィルム状接着剤。

<3> 前記(A)ポリイミド樹脂100重量部に対して、前記(B)エポキシ樹脂が1～50重量部を含有してなる前記<1>又は<2>に記載のフィルム状接着剤。

<4> 前記(A)ポリイミド樹脂として、DSCによる発熱開始温度と発熱ピーク温度の差が 10°C 以内の条件を満たす酸二無水物とジアミンとを反応させて得られるポリイミド樹脂を、全ポリイミド樹脂の50wt%以上含有し、

前記フィルム状接着剤をシリコンウェハに 80°C でラミネートした段階で、前記シリコンウェハに対する 25°C での 90° ピール剥離力が $20\text{N}/\text{m}$ 以上である前記<1>～<3>のいずれかに記載のフィルム状接着剤。

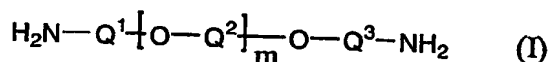
<5> さらに(C)エポキシ樹脂硬化剤を含有してなる前記<1>～<4>のいずれか1つに記載のフィルム状接着剤。

<6> 前記(C)エポキシ樹脂硬化剤は、分子中に水酸基を2個以上を有し、数平均分子量が $400 \sim 1500$ であるフェノール系化合物である前記<1>～<5>のいずれか1つに記載のフィルム状接着剤。

<7> 前記(B) エポキシ樹脂のエポキシ当量と、前記(C) エポキシ樹脂硬化剤のOH当量の当量比が、0.95～1.05:0.95～1.05である前記<6>に記載のフィルム状接着剤。

<8> 前記(A) ポリイミド樹脂が、テトラカルボン酸二無水物と下記式(I)

【化7】

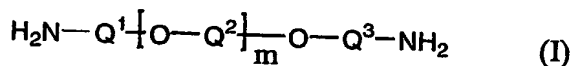


(式中、Q¹、Q²及びQ³は各々独立に炭素数1～10のアルキレン基を示し、mは2～80の整数を示す)

で表される脂肪族エーテルジアミンが全ジアミンの1モル%以上を含むジアミンとを反応させて得られるポリイミド樹脂である前記<1>～<7>のいずれか1つに記載のフィルム状接着剤。

<9> 前記(A) ポリイミド樹脂が、テトラカルボン酸二無水物と下記式(I)

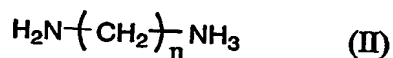
【化8】



(式中、Q¹、Q²及びQ³は各々独立に炭素数1～10のアルキレン基を示し、mは2～80の整数を示す)

で表される脂肪族エーテルジアミンが全ジアミンの1～90モル%、下記一般式(II)

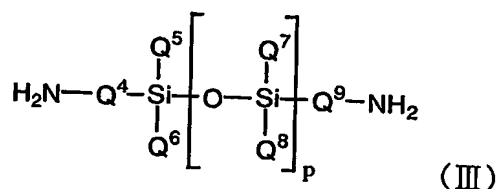
【化9】



(式中、nは5～20の整数を示す)

で表される脂肪族ジアミンが全ジアミンの 0～99 モル%、及び下記一般式 (I I)

【化 10】



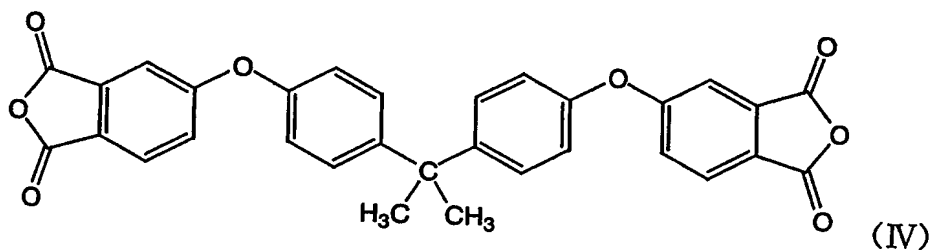
(式中、 Q^4 及び Q^9 は各々独立に炭素数 1～5 のアルキレン基又は置換基を有してもよいフェニレン基を示し、 Q^5 、 Q^6 、 Q^7 、及び Q^8 は各々独立に炭素数 1～5 のアルキル基、フェニル基又はフェノキシ基を示し、 p は 1～5 の整数を示す)

で表されるシロキサンジアミンが全ジアミンの 0～99 モル%を含むジアミンとを反応させて得られるポリイミド樹脂である前記<1>～<8>のいずれか 1 つに記載のフィルム状接着剤。

<10> 前記 (A) ポリイミド樹脂が、エステル結合を含有しないテトラカルボン酸二無水物の含量が全テトラカルボン酸二無水物の 50 モル%以上であるテトラカルボン酸二無水物と、ジアミンとを反応させて得られるポリイミド樹脂である前記<1>～<9>のいずれか 1 つに記載のフィルム状接着剤。

<11> 前記エステル結合を含有しないテトラカルボン酸二無水物が、下記一般式 (I V)

【化 11】

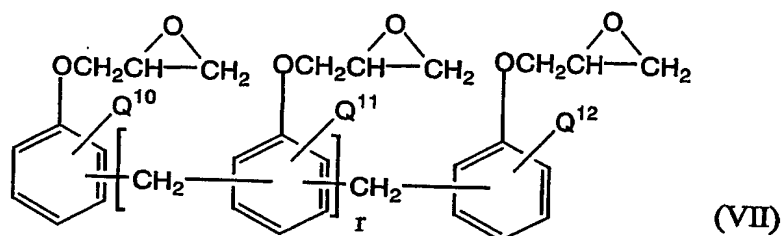


で表されるテトラカルボン酸二無水物である前記<10>に記載のフィルム状接

着剤。

<12> 前記(B) 固体状かつ3官能以上のエポキシ樹脂が、下記一般式(VI)

【化12】



(式中、Q¹⁰、Q¹¹及びQ¹²は各々独立に水素又は炭素数1～5のアルキレン基又は置換基を有してもよいフェニレン基を示し、rは1～20の整数を示す)で表されるノボラック型エポキシ樹脂である前記<1>～<11>のいずれか1つに記載のフィルム状接着剤。

<13> 前記(C) エポキシ樹脂硬化剤が、トリスフェノール系化合物である前記<6>に記載のフィルム状接着剤。

<14> さらに(D) フィラーを含有してなる前記<1>～<13>のいずれか1つに記載のフィルム状接着剤。

<15> 前記(D) フィラーが絶縁性のフィラーである前記<14>に記載のフィルム状接着剤。

<16> 前記(D) フィラーの平均粒子径が10 μm以下、最大粒子径が25 μm以下である前記<14>又は<15>に記載のフィルム状接着剤。

<17> 前記(D) フィラーの含量が1～50体積%である前記<14>～<16>のいずれか1つに記載のフィルム状接着剤。

<18> 表面にソルダーレジスト材が設けられた有機基板上に、前記フィルム状接着剤を介してチップをダイボンディングし、前記フィルム状接着剤を加熱硬化して得られたフィルム状接着剤付き有機基板が、以下の要件：

- (1) 260℃の熱盤上で30秒加熱した際に発泡の発生が認められない；
- (2) 260℃の熱盤上で30秒加熱した後のせん断接着強度又はピール強度

が 5 N/chip 以上である;

の少なくとも1つを満たす前記<1>~<17>のいずれか1つに記載のフィルム状接着剤。

<19> 前記フィルム状接着剤の表面エネルギーと、ソルダーレジスト材が付いた有機基板の表面エネルギーの差が 10 mN/m 以内である前記<18>に記載のフィルム状接着剤。

<20> 半導体素子と半導体搭載用支持部材とを貼り合わせるためのダイボンディング用接着材料である前記<1>~<19>のいずれか1つに記載のフィルム状接着剤。

<21> 前記半導体搭載用支持部材が、有機レジスト層を具備してなる有機基板である前記<20>に記載のフィルム状接着剤。

<22> 少なくとも粘接着剤層、及び前記<1>~<21>のいずれか1つに記載のフィルム状接着剤層とを有してなる接着シート。

<23> 基材層、粘接着剤層、及び前記<1>~<21>のいずれか1つに記載のフィルム状接着剤層とがこの順に形成されてなる接着シート。

<24> 前記粘接着剤層が、放射線硬化型粘接着剤層である請求項23に記載の接着シート。

<25> シリコンウェハに 80°C でラミネートした段階で、前記シリコンウェハに対する 25°C での 90° ピール剥離力と、露光量 500 mJ/cm^2 の条件でUV照射した後の放射線硬化型粘接着剤層に対する 25°C での 90° ピール剥離力の差が 5 N/m 以上である前記<24>に記載の接着シート。

<26> 前記<1>~<25>のいずれかに記載のフィルム状接着剤の塗工用のワニス溶剤が含窒素化合物であることを特徴とするフィルム状接着剤の製造方法。

<27> 前記<1>~<21>のいずれか1つに記載のフィルム状接着剤を介して、

(1) 半導体素子と半導体搭載用支持部材、及び

(2) 半導体素子同士、

の少なくとも1つが接着された構造を有してなる半導体装置。

【0013】

本発明の1態様として、以下の特性を有するフィルム状接着剤や接着シートが提供される。

極薄ウェハ用途や100℃以下の低温貼り付けに対応できるウェハ裏面貼付け方式のフィルム状接着剤が提供される。

上述のダイシング工程までの貼付工程を簡略化可能とする、上記フィルム状接着剤とUV型ダイシングテープを貼りあわせた接着シートが提供される。

また、ウェハ裏面に上記接着シートを貼り付ける（以下、ラミネートという）際に、フィルム状接着剤が溶融する温度まで加熱するが、この加熱温度を上記のUV型ダイシングテープの軟化温度よりも低くすることができるフィルム状接着剤が提供される。すなわち、作業性の改善のみならず、大径化薄膜化するウェハの反りの問題が解消される。

さらに、半導体素子搭載用支持部材に熱膨張係数の差が大きい半導体素子を実装する場合に要求される耐熱性及び耐湿性を有し、かつ作業性、低汚染性に優れたフィルム状接着剤が提供される。

さらにまた、半導体装置の製造工程を簡略化でき、信頼性に優れた半導体装置が提供される。

【0014】

【発明の実施の形態】

本発明のフィルム状接着剤は、極薄ウェハの保護テープ、又は貼り合わせるダイシングテープの軟化温度よりも低い温度でウェハ裏面にラミネートでき、ダイシング後のダイシングテープとの良好なピックアップ性を確保でき、かつ優れた耐熱性及び耐湿信頼性を有するものである。

【0015】

本発明は、(A) SP値（溶解度パラメータ）が $10.0 \sim 11.0$ (cal/cm^3)^{1/2}であるポリイミド樹脂、及び(B)室温で固体状のエポキシ樹脂を含有してなり、 $\tan \delta$ ピーク温度が $-20 \sim 60^\circ\text{C}$ かつフロー量が $100 \sim 1500 \mu\text{m}$ を満たすフィルム状接着剤に関する。

【0016】

上記ポリイミド樹脂は、例えば、テトラカルボン酸二無水物とジアミンを公知の方法で縮合反応させて得ることができる。すなわち、有機溶媒中で、テトラカルボン酸二無水物とジアミンを等モル又はほぼ等モル用い（各成分の添加順序は任意）、反応温度 80℃以下、好ましくは 0～60℃で付加反応させる。反応が進行するにつれ反応液の粘度が徐々に上昇し、ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸が生成する。

【0017】

上記ポリアミド酸は、50～80℃の温度で加熱して解重合させることによって、その分子量を調整することもできる。ポリイミド樹脂は、上記反応物（ポリアミド酸）を脱水閉環させて得ることができる。脱水閉環は、加熱処理する熱閉環法と、脱水剤を使用する化学閉環法で行うことができる。

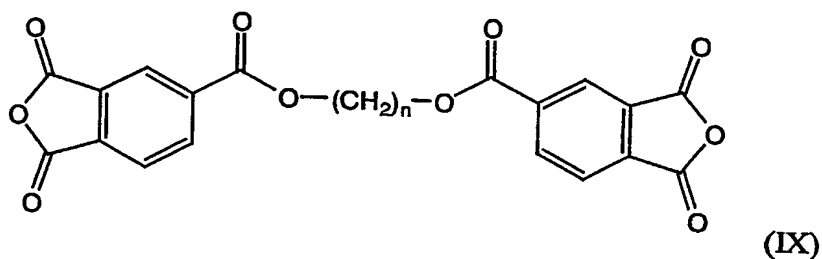
【0018】

ポリイミド樹脂の原料として用いられるテトラカルボン酸二無水物としては特に制限は無く、例えば、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2'-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、1, 1'-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1, 1'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ベンゼン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸二無水物、3, 4, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 2', 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 6-ジクロロナフタレン-1, 4, 5, 8-テ

トラカルボン酸二無水物、2, 7-ジクロロナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-テトラクロロナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、フェナンスレン-1, 8, 9, 10-テトラカルボン酸二無水物、ピラジン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、チオフェン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 2', 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ジメチルシラン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メチルフェニルシラン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ジフェニルシラン二無水物、1, 4-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニルジメチルシリル)ベンゼン二無水物、1, 3-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシクロヘキサン二無水物、p-フェニレンビス(トリメリテート無水物)、エチレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、デカヒドロナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、4, 8-ジメチル-1, 2, 3, 5, 6, 7-ヘキサヒドロナフタレン-1, 2, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、シクロペンタン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸二無水物、ピロリジン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、ビス(エキソ-ビスシクロ[2, 2, 1]ヘプタン-2, 3-ジカルボン酸二無水物、ビスシクロ[2, 2, 2]-オクト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2-ビス[4-(3, 4-ジカルボキシフェニル)フェニル]プロパン二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物、2, 2-ビス[4-(3, 4-ジカルボキシフェニル)フェニル]ヘキサフルオロプロパン二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物、1, 4-ビス(2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル)ベンゼンビス(トリメリット酸無水物)、1, 3-ビス(2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル)ベンゼンビス(トリメリット酸無水物)、5-(2,

5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸二無水物、テトラヒドロフラン-2,3,4,5-テトラカルボン酸二無水物、下記一般式 (IX)

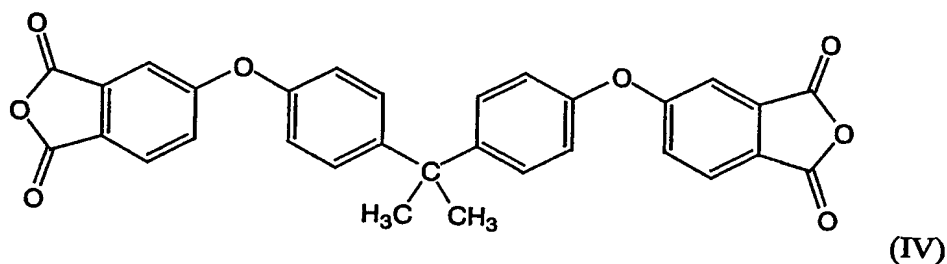
【化13】



(式中、nは2～20の整数を示す)

で表されるテトラカルボン酸二無水物、下記式 (IV)

【化14】



で表されるテトラカルボン酸二無水物等が挙げられ、上記一般式 (IX) で表されるテトラカルボン酸二無水物は、例えば、無水トリメリット酸モノクロライド及び対応するジオールから合成することができ、具体的には1,2-(エチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1,3-(トリメチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1,4-(テトラメチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1,5-(ペンタメチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1,6-(ヘキサメチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1,7-(ヘプタメチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1,8-(オクタメチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1,9-(ノナメチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1,10-(デカメチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1,12-(ドデカメチレン)

ビス(トリメリテート無水物)、1, 16-(ヘキサデカメチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1, 18-(オクタデカメチレン)ビス(トリメリテート無水物)等が挙げられる。中でも、優れた耐湿信頼性を付与できる点で上記式(I V)で表されるテトラカルボン酸二無水物が好ましい。これらテトラカルボン酸二無水物は単独で又は二種類以上を組み合わせ使用することができる。

【0019】

また、上記一般式(I V)で表されるテトラカルボン酸二無水物の含量は、全テトラカルボン酸二無水物に対して40モル%以上が好ましく、50モル%以上がより好ましく、70モル%以上が極めて好ましい。40モル%未満であると、上記式(I V)で表されるテトラカルボン酸二無水物を使用したことによる耐湿信頼性の効果を十分に確保することができない。

以上の酸二無水物は、無水酢酸で再結晶精製したものを使用することが適度な流動性と硬化反応の高効率を両立できる点で好ましい。具体的には、DSCによる発熱開始温度と発熱ピーク温度の差が10℃以内となるように精製処理する。この処理により純度を高めた酸二無水物を用いて合成したポリイミド樹脂の含量が、全ポリイミド樹脂の50wt%以上とする。50wt%未満であると、フィルム状接着剤の諸特性の低下を招くため好ましくない。

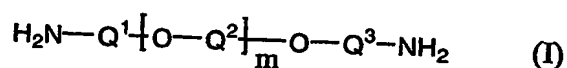
なお、上記のDSC(パーキンエルマー社製DSC-7型)による測定条件は、サンプル量10mg、昇温速度5℃/min、測定雰囲気：窒素である。

【0020】

上記ポリイミド樹脂の原料として用いられるジアミンとしては特に制限はなく、例えば、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルメタン、ビス(4-アミノ-3, 5-ジメチルフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3, 5-ジイソプロピルフェニル)メタン、3, 3'-ジアミノジフェニルジフルオロメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルジフルオロメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルジフルオロメタン、3, 3'-ジアミノ

ジフェニルスルホン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3'-ジアミノジフェニルケトン、3, 4'-ジアミノジフェニルケトン、4, 4'-ジアミノジフェニルケトン、2, 2-ビス(3-アミノフェニル)プロパン、2, 2'-(3, 4'-ジアミノジフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-(3, 4'-ジアミノジフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、3, 3'-(1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビスアニリン、3, 4'-(1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビスアニリン、4, 4'-(1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビスアニリン、2, 2-ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)スルフィド、ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)スルフィド、ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)スルホン、ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)スルホン、3, 5-ジアミノ安息香酸等の芳香族ジアミン、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、2, 2-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)プロパン、下記式(I)

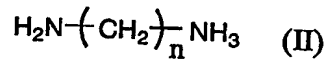
【化15】



(式中、Q¹、Q²及びQ³は各々独立に炭素数1～10のアルキレン基を示し、mは2～80の整数を示す)

で表される脂肪族エーテルジアミン、下記一般式(II)

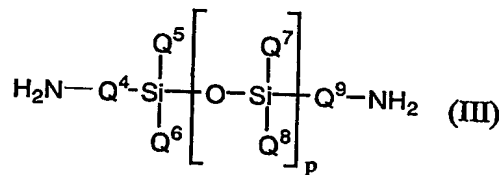
【化 16】



(式中、n は 5 ～ 20 の整数を示す)

で表される脂肪族ジアミン、下記一般式 (III)

【化 17】

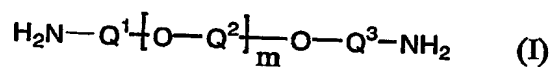


(式中、Q⁴ 及び Q⁹ は各々独立に炭素数 1 ～ 5 のアルキレン基又は置換基を有してもよいフェニレン基を示し、Q⁵、Q⁶、Q⁷、及び Q⁸ は各々独立に炭素数 1 ～ 5 のアルキル基、フェニル基又はフェノキシ基を示し、p は 1 ～ 5 の整数を示す)

で表されるシロキサンジアミン等が挙げられ、中でも低応力性、低温ラミネート性、低温接着性、レジスト材付き有機基板に対する高接着性を付与できる点、また、熱時の適度な流動性を確保できる点で、上記一般式 (I) が好ましい。この場合、全ジアミンの 1 モル % 以上が好ましく、5 モル % 以上がより好ましく、10 モル % 以上がさらにより好ましい。1 モル % 未満では、上記特性の付与ができず、好ましくない。

また、酸二無水物との反応性の確保、低吸水性及び低吸湿性を付与できる点で、上記一般式 (I) に加えて、上記一般式 (II) 及び／又は (III) の組み合わせが好ましい。この場合、下記式 (I)

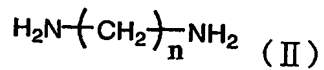
【化 18】



(式中、 Q^1 、 Q^2 及び Q^3 は各々独立に炭素数 1～10 のアルキレン基を示し m は 2～80 の整数を示す)

で表される脂肪族エーテルジアミンが全ジアミンの 1～90 モル%、下記一般式 (I I)

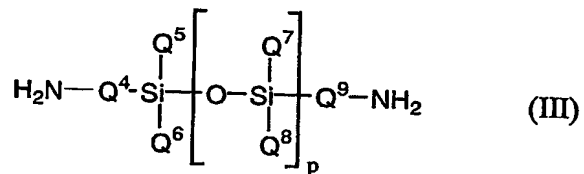
【化 19】



(式中、 n は 5～20 の整数を示す)

で表される脂肪族ジアミンが全ジアミンの 0～99 モル%、及び／又は下記一般式 (I I I)

【化 20】

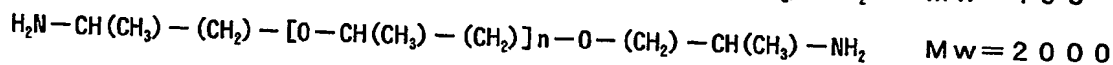
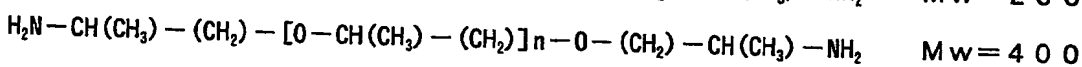
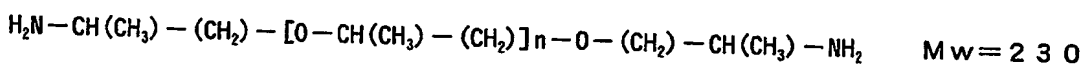
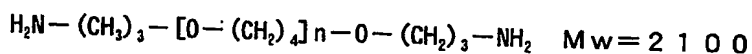
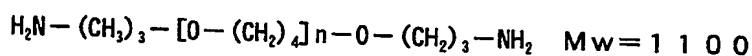
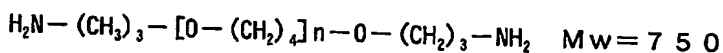
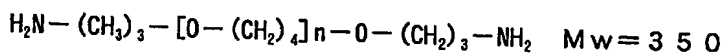
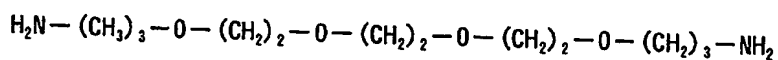
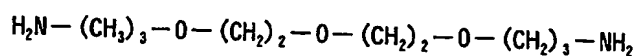
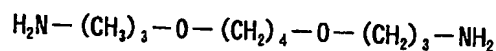


(式中、 Q^4 及び Q^9 は各々独立に炭素数 1～5 のアルキレン基又は置換基を有してもよいフェニレン基を示し、 Q^5 、 Q^6 、 Q^7 、及び Q^8 は各々独立に炭素数 1～5 のアルキル基、フェニル基又はフェノキシ基を示し、 p は 1～5 の整数を示す)

で表されるシロキサンジアミンが全ジアミンの 0～99 モル%であることが好ましい。上記モル%の範囲外であると、低吸水性及び低吸湿性の付与の効果が小さくなり好ましくない。

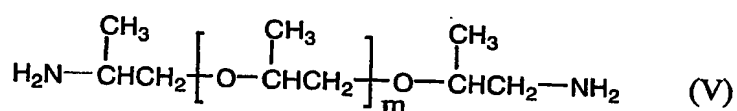
また、上記一般式 (I) で表される脂肪族エーテルジアミンとしては、具体的には、

【化 2 1】



等があり、中でも、低温ラミネート性と有機レジスト付き基板に対する良好な接着性を確保できる点で、下記式 (V)

【化 2 2】



(式中、mは2～80の整数を示す)

で表される脂肪族エーテルジアミンがより好ましい。具体的には、サン テクノケミカル (株) 製 ジェファーマミンD-2000, D-4000, ED-900, ED-2000, EDR-148, BASF (製) ポリエーテルジアミンD-2000等のポリオキシアルキレンジアミン等の脂肪族ジアミンが挙げられる。

【0021】

また、上記一般式 (I I) で表される脂肪族ジアミンとしては、例えば、1, 2-ジアミノエタン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、1, 5-ジアミノペンタン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 7-ジアミノヘプタ

ン、1, 8-ジアミノオクタン、1, 9-ジアミノノナン、1, 10-ジアミノデカン、1, 11-ジアミノウンデカン、1, 12-ジアミノドデカン、1, 2-ジアミノシクロヘキサン等が挙げられ、中でも1, 9-ジアミノノナン、1, 10-ジアミノデカン、1, 11-ジアミノウンデカン、1, 12-ジアミノドデカンが好ましい。

【0022】

また、上記一般式 (I I I) で表されるシロキサンジアミンとしては、例えば、上記式 (I I I) 中、 $\langle p \text{ が } 1 \text{ のとき} \rangle$ 、1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ビス (4-アミノフェニル) ジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェノキシ-1, 3-ビス (4-アミノエチル) ジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェニル-1, 3-ビス (2-アミノエチル) ジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェニル-1, 3-ビス (3-アミノプロピル) ジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ビス (2-アミノエチル) ジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ビス (3-アミノプロピル) ジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ビス (3-アミノブチル) ジシロキサン、1, 3-ジメチル-1, 3-ジメトキシ-1, 3-ビス (4-アミノブチル) ジシロキサン等があり、 $\langle p \text{ が } 2 \text{ のとき} \rangle$ 、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチル-1, 5-ビス (4-アミノフェニル) トリシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラフェニル-3, 3-ジメチル-1, 5-ビス (3-アミノプロピル) トリシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラフェニル-3, 3-ジメトキシ-1, 5-ビス (4-アミノブチル) トリシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラフェニル-3, 3-ジメトキシ-1, 5-ビス (5-アミノペンチル) トリシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラメチル-3, 3-ジメトキシ-1, 5-ビス (2-アミノエチル) トリシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラメチル-3, 3-ジメトキシ-1, 5-ビス (4-アミノブチル) トリシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラメチル-3, 3-ジメトキシ-1, 5-ビス (5-アミノペンチル) トリシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチル-1, 5-ビス (3-アミノプロピル) トリシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサエチル-1, 5-ビス (3-アミノプロピル) トリシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘ

キサプロピル-1, 5-ビス(3-アミノプロピル)トリシロキサン等がある。

【0023】

上記ポリイミド樹脂は単独又は必要に応じて2種以上を混合(ブレンド)してもよい。

【0024】

本発明のフィルム状接着剤のラミネート可能温度は、ウェハの保護テープ、すなわちバックグラインドテープの耐熱性あるいは軟化温度以下、又はダイシングテープの耐熱性あるいは軟化温度以下であることが好ましく、また半導体ウェハの反りを抑えるという観点からも10～80℃が好ましく、さらに好ましくは10～60℃、さらにより好ましくは10～40℃である。上記ラミネート温度を達成するためには、上記ポリイミド樹脂のT_gは-20～60℃が好ましく、-10～40℃がより好ましい。上記T_gが60℃を超えると、上記ラミネート温度が80℃を超える可能性が高くなり好ましくない。また、ポリイミドの組成を決定する際には、そのT_gが-20～60℃となるようにすることが好ましい。

【0025】

また、上記ポリイミド樹脂の重量平均分子量は10000～200000の範囲内で制御されていることが好ましく、10000～100000がより好ましく、10000～80000が極めて好ましい。上記重量平均分子量が10000より小さいと、フィルム形成性が悪くなる、また、フィルムの強度が小さくなり、200000を超えると、熱時の流動性が悪くなり、基板上の凹凸に対する埋め込み性が低下するので、いずれも好ましくない。

【0026】

上記ポリイミドのT_g及び重量平均分子量を上記の範囲内とすることにより、ラミネート温度を低く抑えることができるだけでなく、半導体素子を半導体素子搭載用支持部材に接着固定する際の加熱温度(ダイボンディング温度)も低くすることができ、チップの反りの増大を抑制できる。なお、上記のT_gとは、DSC(パーキンエルマー社製DSC-7型)を用いて、サンプル量10mg、昇温速度5℃/min、測定雰囲気:空気、の条件で測定したときのT_gである。また、上記の重量平均分子量とは、高速液体クロマトグラフィー(島津製作所製C

—R4A)を用いて、合成したポリイミドをポリスチレン換算で測定したときの重量平均分子量のことである。

【0027】

また、上記ポリイミド樹脂のSP値（溶解度パラメータ）は、 $10.0 \sim 11.0$ (cal/cm^3)^{1/2}の範囲内で制御されていることが好ましい。上記SP値が 10.0 より小さいと、分子間の凝集力が小さく、フィルム状接着剤のBステージでの熱時流動性が必要以上に大きくなる、また後述するように、フィルム状接着剤の表面エネルギーが低くなり、基板上のレジスト材との接着性の低下を招くため好ましくない。上記SP値が 11.0 よりも大きくなると、フィルム状接着剤の吸水率の上昇を招くため好ましくない。なお、上記SP値は、下記式により算出する。

$$\text{SP 値}(\delta) = \Sigma \Delta F / \Sigma \Delta v$$

【0028】

上記の $\Sigma \Delta F$ は各種原子あるいは各種原子団の 25°C におけるモル引力定数の総和、 $\Sigma \Delta v$ は各種原子あるいは各種原子団のモル体積の総和であり、各種原子あるいは各種原子団の ΔF 及び Δv の値は、下記文献に記載されているOkitsuの定数を用いた。

記載文献：沖津俊直著，接着，40，8，p342（1996）

【0029】

前記SP値は、ポリイミド分子中のイミド基濃度あるいは主鎖骨格中の極性基の濃度を变化させることにより制御できる。例えば、ポリイミドの主鎖にアルキル基主体の脂肪族系あるいはシロキサン系の長鎖骨格を導入し、イミド基間距離を離す（イミド基濃度を低くする）ことにより、SP値は小さくなる方向に進み、逆にエーテル結合を有する骨格を導入し、主鎖骨格中の極性基の濃度を高くすることにより、SP値は大きくなる方向に進む。また、シロキサン系の長鎖骨格は、シロキサン自体が疎水性であるため、この骨格を導入すると、SP値は低くなる方向に進む。前記傾向を元に、SP値が $10.0 \sim 11.0$ になるように分子設計する。

【0030】

ポリイミドのT_gを下げるためには、通常、主鎖骨格に、長鎖のシロキサン骨格、長鎖の脂肪族エーテル骨格、長鎖のメチレン骨格等を導入する手法が考えられる。

【0031】

また、ポリイミドの主鎖骨格の種類とフロー量との関係を検討した結果、シロキサン系の長鎖骨格を導入したポリイミドを用いたフィルムは、この骨格を含有しないフィルムよりもフロー量が大きくなる傾向にあることを見出した（図11）。これは、骨格自体のT_gの差に起因し、上記の長鎖骨格の中では、シロキサン骨格のT_gが最も低く、最も柔軟であるためであると考えられる。

【0032】

以上の知見を基にすれば、SP値を10.0～11.0 (cal/cm³)^{1/2}、フロー量を100～1500 μm、さらにフィルムのT_g付近のtan δピーク温度を-20～60℃の範囲内に制御できるように、ポリイミドの組成をある程度見積もることができる。

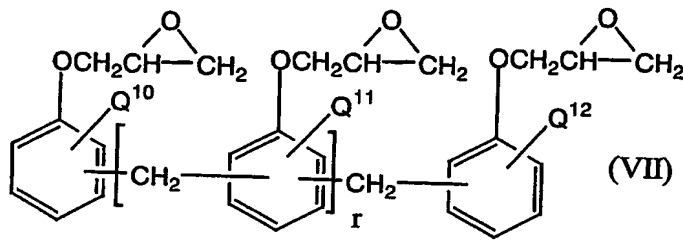
【0033】

本発明に用いる(B)エポキシ樹脂は、固体状のエポキシ樹脂である。前記の固体状とは、室温で固体状の意味であって、温度は特に制限されるものではないが、10～30℃で固体状の意味である。このようなエポキシ樹脂を使用すれば、半導体素子又は配線等の腐食の原因となる塩素イオン等のイオン性不純物の残存が抑制できるため好ましい。また、Bステージ状態でのフロー量を100～1500 μmの範囲内に制御できる点でも好ましい。

【0034】

さらに、(B)エポキシ樹脂は、3官能以上のエポキシ樹脂であり、上記3官能以上のエポキシ樹脂とは、分子内に少なくとも3個以上のエポキシ基を含むものであれば特に制限はなく、このようなエポキシ樹脂としては、例えば、下記一般式(VI-I)

【化 23】



(式中、Q10、Q11及びQ12は各々独立に水素又は炭素数1～5のアルキレン基又は置換基を有してもよいフェニレン基を示し、rは1～20の整数を示す)で表されるノボラック型エポキシ樹脂の他、3官能型(又は4官能型)のグリシジルエーテル、3官能型(又は4官能型)のグリシジルアミン等が挙げられ、これらの中から10～30℃で固体状のものを選択する。

【0035】

上記一般式(VII)で表されるノボラック型エポキシ樹脂としては、クレゾールノボラック樹脂のグリシジルエーテル、フェノールノボラック樹脂のグリシジルエーテル等が挙げられる。中でも、硬化物の架橋密度が高く、フィルムの熱時の接着強度を高くすることができる点で、上記一般式(VII)で表されるノボラック型エポキシ樹脂が好ましい。これらは単独で又は二種類以上を組み合わせ使用することができる。

【0036】

上記(B)エポキシ樹脂は、(A)ポリイミド100重量部に対して、1～50重量部、好ましくは1～40重量部、より好ましくは5～20重量部である。1重量部未満ではポリイミド樹脂との反応による橋かけ効果が得られず、また、50重量部を超えると、熱時アウトガスによる半導体素子又は装置の汚染が懸念されるため、いずれも好ましくない。

【0037】

本発明に用いる(C)エポキシ樹脂硬化剤としては、特に制限はなく、例えば、フェノール系化合物、脂肪族アミン、脂環族アミン、芳香族ポリアミン、ポリアミド、脂肪族酸無水物、脂環族酸無水物、芳香族酸無水物、ジシアンジアミド

、有機酸ジヒドラジド、三フッ化ホウ素アミン錯体、イミダゾール類、第3級アミン等が挙げられるが、中でもフェノール系化合物が好ましく、分子中に少なくとも2個のフェノール性水酸基を有するフェノール系化合物がより好ましい。

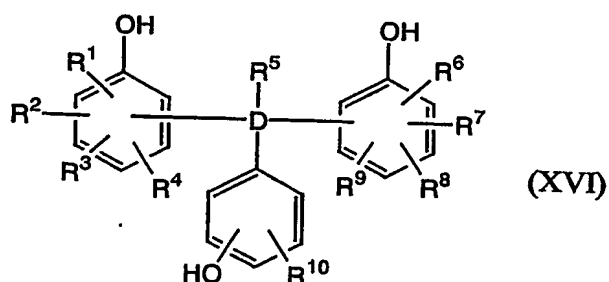
【0038】

上記分子中に少なくとも2個のフェノール性水酸基を有するフェノール系化合物としては、例えば、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、*tert*-ブチルフェノールノボラック樹脂、ジシクロペンタジェンクレゾールノボラック樹脂、ジシクロペンタジェンフェノールノボラック樹脂、キシリレン変性フェノールノボラック樹脂、ナフトールノボラック樹脂、トリスフェノールノボラック樹脂、テトラキスフェノールノボラック樹脂、ビスフェノールAノボラック樹脂、ポリ-*p*-ビニルフェノール樹脂、フェノールアラルキル樹脂等が挙げられる。これらの中で、数平均分子量が400～1500の範囲内のものが好ましい。これにより、パッケージ組み立て加熱時に、チップ表面、又は装置等の汚染の原因となるアウトガスを有効に低減できる。中でもパッケージ組み立て加熱時に、チップ表面、又は装置等の汚染、臭気の原因となるアウトガスの低減、又は環境への影響が少ない点で、トリスフェノールノボラック樹脂が好ましい。

【0039】

上記トリスフェノール系化合物とは、分子内に3個のヒドロキシフェニル基を有するトリスフェノールノボラック樹脂であり、好ましくは下記一般式(XVI)で表される。

【化24】

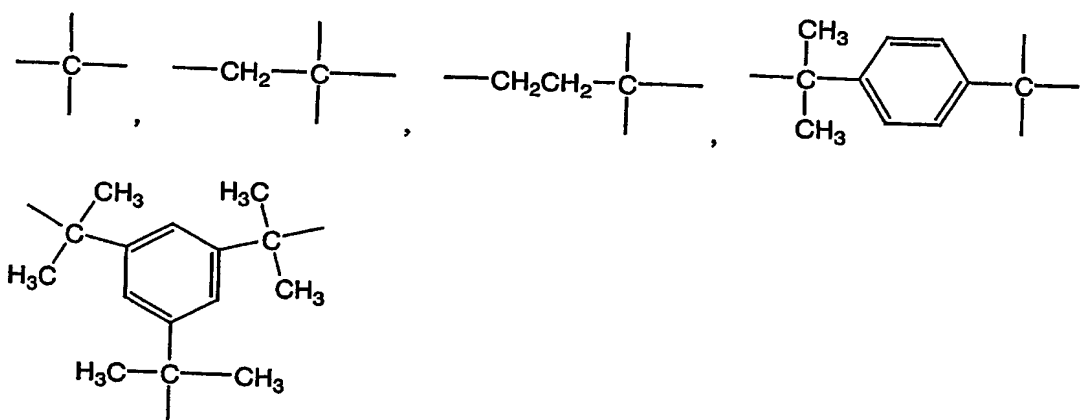


ただし、上記式(XVI)中、R1～R10はそれぞれ独立に水素、炭素数1～

10のアルキル基、フェニル基、及び水酸基から選ばれる基を示す。また、Dは4価の有機基を示し、そのような4価の有機基の例を以下に示す。

【化25】

D:



このようなトリスフェノール系化合物の具体的な例としては、例えば、4, 4', 4''-メチリデントリスフェノール、4, 4'-[1-[4-[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール、4, 4', 4''-エチリジントリス[2-メチルフェノール]、4, 4', 4''-エチリジントリスフェノール、4, 4'-[(2-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2-メチルフェノール]、4, 4'-[(4-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2-メチルフェノール]、4, 4'-[(2-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2, 3-ジメチルフェノール]、4, 4'-[(4-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2, 6-ジメチルフェノール]、4, 4'-[(3-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2, 3-ジメチルフェノール]、2, 2'-[(2-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[3, 5-ジメチルフェノール]、2, 2'-[(4-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[3, 5-ジメチルフェノール]、2, 2'-[(2-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2, 3, 5-トリメチルフェノール]、4, 4'-[(2-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2, 3, 6-トリメチルフェノール]、4, 4'-[(3-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2, 3, 6-トリメ

チルフェノール]、4, 4' - [(4-ヒドロキシフェニル) メチレン] ビス [2, 3, 6-トリメチルフェノール]、4, 4' - [(2-ヒドロキシフェニル) メチレン] ビス [2-シクロヘキシル-5-メチルフェノール]、4, 4' - [(3-ヒドロキシフェニル) メチレン] ビス [2-シクロヘキシル-5-メチルフェノール]、4, 4' - [(4-ヒドロキシフェニル) メチレン] ビス [2-シクロヘキシル-5-メチルフェノール]、4, 4' - [(3, 4-ジヒドロキシフェニル) メチレン] ビス [2-メチルフェノール]、4, 4' - [(3, 4-ジヒドロキシフェニル) メチレン] ビス [2, 6-ジメチルフェノール]、4, 4' - [(3, 4-ジヒドロキシフェニル) メチレン] ビス [2, 3, 6-トリメチルフェノール]、4 - [ビス (3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル) メチル] - 1, 2-ベンゼンジオール、4, 4' - [(2-ヒドロキシフェニル) メチレン] ビス [3-メチルフェノール]、4, 4', 4'' - (3-メチル-1-プロパニル-3-イリデン) トリスフェノール、4, 4' - [(2-ヒドロキシフェニル) メチレン] ビス [2-メチルエチルフェノール]、4, 4' - [(3-ヒドロキシフェニル) メチレン] ビス [2-メチルエチルフェノール]、4, 4' - [(4-ヒドロキシフェニル) メチレン] ビス [2-メチルエチルフェノール]、2, 2' - [(3-ヒドロキシフェニル) メチレン] ビス [3, 5, 6-トリメチルフェノール]、2, 2' - [(4-ヒドロキシフェニル) メチレン] ビス [3, 5, 6-トリメチルフェノール]、4, 4' - [(2-ヒドロキシフェニル) メチレン] ビス [2-シクロヘキシルフェノール]、4, 4' - [(3-ヒドロキシフェニル) メチレン] ビス [2-シクロヘキシルフェノール]、4, 4' - [1- [4- [1- (4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) - 1-メチルエチル] フェニル] エチリデン] ビス [2, 6-ジメチルフェノール]、4, 4', 4'' - メチリジントリス [2-シクロヘキシル-5-メチルフェノール]、4, 4' - [1- [4- [1- (3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル) - 1-メチルエチル] フェニル] エチリデン] ビス [2-シクロヘキシルフェノール]、2, 2' - [(3, 4-ジヒドロキシフェニル) メチレン] ビス [3, 5-ジメチルフェノール]、4, 4' - [(3, 4-ジヒドロキシフェニル) メチレン] ビス [2- (メチルエチル)

フェノール]、2, 2' - [(3, 4-ジヒドロキシフェニル) メチレン] ビス [3, 5, 6-トリメチルフェノール]、4, 4' - [(3, 4-ジヒドロキシフェニル) メチレン] ビス [2-シクロヘキシルフェノール]、 α , α' , α'' -トリス (4-ヒドロキシフェニル) -1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、等がある。

【0040】

上記 (C) エポキシ樹脂硬化剤に、分子中に水酸基を2個以上有するフェノール系化合物を用いる場合は、上記 (B) エポキシ樹脂のエポキシ当量と、上記のフェノール系化合物のOH当量の当量比が、0.95~1.05:0.95~1.05とする。この範囲外であると、未反応モノマが残存する、又硬化物の架橋密度が十分に上がらず、好ましくない。

【0041】

また、本発明のフィルム状接着剤には、硬化促進剤を添加することもできる。硬化促進剤には、特に制限が無く、イミダゾール類、ジシアンジアミド誘導体、ジカルボン酸ジヒドラジド、トリフェニルホスフィン、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、2-エチル-4-メチルイミダゾールテトラフェニルボレート、1, 8-ジアザビシクロ (5, 4, 0) ウンデセン-7-テトラフェニルボレート等を用いることができる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて使用することができる。

【0042】

硬化促進剤の添加量は、エポキシ樹脂100重量部に対して0.01~20重量部が好ましく、0.1~10重量部がより好ましい。添加量が0.01重量部未満であると硬化性が劣る傾向があり、20重量部を超えると保存安定性が低下する傾向がある。

【0043】

本発明に用いる (D) フィラーとしては、特に制限はなく、例えば、銀粉、金粉、銅粉、ニッケル粉等の金属フィラー、アルミナ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、窒化

アルミニウム、結晶性シリカ、非晶性シリカ、窒化ホウ素、チタニア、ガラス、酸化鉄、セラミック等の無機フィラー、カーボン、ゴム系フィラー等の有機フィラー等が挙げられ、フィラーの形状は特に制限されるものではない。

【0044】

上記フィラーは所望する機能に応じて使い分けることができる。例えば、金属フィラーは、接着剤組成物に導電性、熱伝導性、チキソ性等を付与する目的で添加され、非金属無機フィラーは、接着フィルムに熱伝導性、低熱膨張性、低吸湿性等を付与する目的で添加され、有機フィラーは接着フィルムに靱性等を付与する目的で添加される。これら金属フィラー、無機フィラー又は有機フィラーは、単独で又は二種類以上を組み合わせで使用することができる。中でも、半導体装置に求められる特性を付与できる点で、金属フィラー、無機フィラー、又は絶縁性のフィラーが好ましく、無機フィラー、又は絶縁性フィラーの中では、樹脂ワニスに対する分散性が良好な点で窒化ホウ素がより好ましい。

【0045】

上記フィラーの平均粒子径は $10\mu\text{m}$ 以下、最大粒子径は $25\mu\text{m}$ 以下であり、平均粒子径が $5\mu\text{m}$ 以下、最大粒子径が $20\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。平均粒子径が $10\mu\text{m}$ を超え、かつ最大粒子径が $25\mu\text{m}$ を超えると、破壊靱性向上の効果が得られない。下限は特に制限はないが、通常、どちらも $0.1\mu\text{m}$ である。

【0046】

上記フィラーは、平均粒子径 $10\mu\text{m}$ 以下、最大粒子径は $25\mu\text{m}$ 以下の両方を満たす必要がある。最大粒子径が $25\mu\text{m}$ 以下であるが平均粒子径が $10\mu\text{m}$ を超えるフィラーを使用すると、高い接着強度が得られない。また、平均粒子径は $10\mu\text{m}$ 以下であるが最大粒子径が $25\mu\text{m}$ を超えるフィラーを使用すると、粒径分布が広くなり接着強度にばらつきが出やすくなる。また、本発明の接着剤組成物を薄膜フィルム状に加工して使用する場合、表面が粗くなり接着力が低下する。

【0047】

上記フィラーの平均粒子径及び最大粒子径の測定方法としては、例えば、走査

型電子顕微鏡 (SEM) を用いて、200個程度のフィラーの粒径を測定する方法等が挙げられる。

【0048】

SEMを用いた測定方法としては、例えば、接着剤組成物を用いて半導体素子と半導体支持基板とを接着した後、加熱硬化 (好ましくは150~200℃で1~10時間) させたサンプルを作製し、このサンプルの中心部分を切断して、その断面をSEMで観察する方法等が挙げられる。

【0049】

また、用いるフィラーが金属フィラー又は無機フィラーである場合は、接着剤組成物を600℃のオーブンで2時間加熱し、樹脂成分を分解、揮発させ、残ったフィラーをSEMで観察、測定する方法をとることもできる。フィラーそのものをSEMで観察する場合、サンプルとしては、SEM観察用の試料台の上に両面粘着テープを貼り付け、この粘着面にフィラーを振り掛け、その後、イオンスパッタで蒸着したものをを用いる。このとき、前述のフィラーの存在確率が全フィラーの80%以上であるとする。

【0050】

上記 (D) フィラーの使用量は、付与する特性、又は機能に応じて決められるが、(A) 熱可塑性樹脂、(B) エポキシ樹脂、(C) エポキシ樹脂硬化剤を含む樹脂成分と (D) フィラーの合計に対して1~50体積%、好ましくは2~40体積%、さらに好ましくは5~30体積%である。2体積%未満であるとフィラー添加による特性、又は機能の付与の効果が得られず、50体積%を超えると接着性が低下し、いずれも好ましくない。フィラーを増量させることにより、高弾性率化が図れ、ダイシング性 (ダイサー刃による切断性)、ワイヤボンディング性 (超音波効率)、熱時の接着強度を有効に向上できるが、必要以上に増量させると、本発明の特徴である低温貼付性及び被着体との界面接着性が損なわれ、耐リフロー性を含む信頼性の低下を招くため好ましくない。求められる特性のバランスをとるべく、最適フィラー含量を決定する。

【0051】

本発明のフィルム状接着剤には、異種材料間の界面結合を良くするために、各

種カップリング剤を添加することもできる。

【0052】

本発明のフィルム状接着剤は、(A) ポリイミド樹脂、(B) エポキシ樹脂、必要に応じて、(C) エポキシ樹脂硬化剤、(D) フィラー、及び他の成分を有機溶媒中で混合、混練してワニス（フィルム状接着剤塗工用のワニス）を調製した後、基材フィルム上に上記塗工ワニスの層を形成させ、加熱乾燥した後、基材を除去して得ることができる。上記の混合、混練は、通常の攪拌機、らいかい機、三本ロール、ボールミル等の分散機を適宜、組み合わせて行うことができる。上記の加熱乾燥の条件は、使用した溶媒が十分に揮散する条件であれば特に制限はないが、通常60℃～200℃で、0.1～90分間加熱して行う。ここで、Bステージ状態でのフロー量を100～1500 μm の範囲内に制御するためには、残存溶媒をできるだけ低減することが望ましく、また、貼付性が損なわれない程度に、エポキシ樹脂の硬化反応、またはポリイミド樹脂とエポキシ樹脂間の橋かけ反応をある程度進めておくことが望ましい。この観点から、フィルム調製時に、120～160℃、10～60分の乾燥工程が含まれることが好ましい。

【0053】

上記フィルム状接着剤の製造における上記ワニスの調整に用いる有機溶媒、即ちワニスは、材料を均一に溶解、混練又は分散できるものであれば制限はないが、ポリイミド樹脂とエポキシ樹脂間の橋かけ反応を有効に進める点で、含窒素化合物が好ましい。このような溶剤としては、例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等が挙げられ、中でもポリイミド樹脂の溶解性に優れるという点で、N-メチルピロリドンが好ましい。

【0054】

上記フィルム状接着剤の製造時に使用する基材フィルムは、上記の加熱、乾燥条件に耐えるものであれば特に限定するものではなく、例えば、ポリエステルフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリイミドフィルム、ポリエーテルイミドフィルム、ポリエーテルナフタレートフィルム、メチルペンテンフィルム等が挙げられる。これらの基材としてのフィルムは2種以上組み合わせて多層フィルムとしてもよく、表面がシリコン系、シリ

カ系等の離型剤などで処理されたものであってもよい。この時、基材を除去せずにフィルムの支持体とした基材つきフィルム状接着剤としてもよい。

【0055】

次に、好ましい態様をいくつか挙げながら本発明をより詳細に説明する。

本発明の1態様としてのフィルム状接着剤は、 $\tan \delta$ ピーク温度が $-20 \sim 60^{\circ}\text{C}$ 、フロー量が $100 \sim 1500 \mu\text{m}$ であることを特徴とする。上記 $\tan \delta$ ピーク温度とは、 180°C 5 h の条件で加熱硬化したフィルムを、レオメトリックス製粘弾性アナライザーRSA-2を用いて、フィルムサイズ $35\text{mm} \times 10\text{mm}$ 、昇温速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、周波数 1Hz 、測定温度 $-100 \sim 300^{\circ}\text{C}$ の条件で測定したときの T_g 付近の $\tan \delta$ ピーク温度である。上記フィルムの $\tan \delta$ ピーク温度が -20°C より低いと、フィルムとしての自己支持性がなくなり、 $\tan \delta$ ピーク温度が 60°C を超えるとラミネート温度が 80°C を超える可能性が高くなり、いずれも好ましくない。また、上記フロー量とは、 $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 40 \mu\text{m}$ 厚サイズ（尚、フィルム厚は $\pm 5 \mu\text{m}$ の誤差で調製した。以下、フィルム厚の誤差についての記載は上記と同様のため省略する。）の上記フィルム（未硬化フィルム）の上に $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 50 \mu\text{m}$ 厚のユーピレックスフィルムを重ね合わせ、2枚のスライドガラス（MATSUMI製、 $76\text{mm} \times 26\text{mm} \times 1.0 \sim 1.2\text{mm}$ 厚）の間に挟んだサンプルについて、 180°C の熱盤上で $100\text{kgf}/\text{cm}^2$ の荷重をかけ、 120sec 加熱圧着した後の上記ユーピレックスフィルムからはみ出し量を光学顕微鏡で観測したときの最大値である。このときのフロー量が $100 \mu\text{m}$ 未満であると、トランスファモールド時の熱と圧力によって、配線付き基板上の凹凸を十分に埋め込むことができず、また、 $1500 \mu\text{m}$ を超えると、ダイボンド又はワイヤボンド時の熱履歴によって流動し、上記の基板上の凹凸に対して、凹凸間に残存する気泡を巻き込み易くなり、トランスファモールド工程での熱と圧力を加えても、この気泡が抜けきれずにボイドとなってフィルム層に残存し、このボイドが起点となって、吸湿リフロー時に発泡し易くなるため、いずれも好ましくない。

【0056】

本発明の1態様としてのフィルム状接着剤は、シリコンウェハ裏面（バックゲ

ラインド処理面)に80℃でラミネートした段階で、上記シリコンウェハに対する25℃での90°ピール剥離力が20N/m以上であることを特徴とする。

ここで、90°ピール剥離力について図1～図3の概略図を用いて説明する。

図1及び図2にはラミネート方法の概略図が示されている。90°ピール剥離力とは、装置のロール温度:40℃、送り速度:0.5m/minのラミネート条件下で、5inch、400μm厚のシリコンウェハ裏面に40μm厚のフィルム状接着剤をラミネートした後、図3に示す方法でフィルム状接着剤(1cm幅)を90°方向に100mm/minの条件で引き剥がしたときのピール剥離力をいう。

90°ピール剥離力は20N/m以上であることが好ましく、50N/m以上であることがさらに好ましい。上記ピール剥離力が20N/m未満であると、ダイシング時にチップ飛びが発生する可能性が高くなり、また良好なピックアップ性の確保が困難となる。

上記ラミネート条件において、ラミネート圧力は、被着体である半導体ウェハの厚みや大きさから定めることが好ましい。具体的には、ウェハの厚みが10～600μmの場合は線圧が0.5～20kgf/cmであることが好ましく、ウェハ厚みが10～200μm場合は線圧0.5～5kgf/cmが好ましい。ウェハの大きさは4～10インチ程度が一般的であるが、特にこれに限定されるものではない。上記ラミネート条件とすることによって、ラミネート時のウェハ割れ防止と密着性確保のバランスを保つことができる。

【0057】

本発明の1態様としてのフィルム状接着剤は、表面に厚さ15μmのソルダーレジスト層が付いた厚さ0.1mmの有機基板に5mm×5mm×0.55mm厚のガラスチップを5mm×5mm×40μm厚のフィルム状接着剤でフィルムのTg(ここではtanδピーク温度)+100℃×500gf/chip×3secの条件でダイボンディングした後、180℃×5kgf/chip×90secの条件で加熱圧着し、上記フィルム状接着剤を180℃5hの条件で加熱硬化したのち、85℃85%相対湿度(以下「RH」ともいう。)の条件で15時間吸湿処理した後、260℃の熱盤上で30秒加熱したとき、発泡の発生が認

められないことを特徴とする。

本発明の1態様としてのフィルム状接着剤は、上記の発泡の発生が認められないという特徴に加えてさらに、上記有機基板に $3.2\text{ mm} \times 3.2\text{ mm} \times 0.4\text{ mm}$ 厚のシリコンチップを $3.2\text{ mm} \times 3.2\text{ mm} \times 40\text{ }\mu\text{ m}$ 厚のフィルム状接着剤でフィルムの $T_g + 100^\circ\text{C} \times 500\text{ gf/chip} \times 3\text{ sec}$ の条件でダイボンディングした後、 $180^\circ\text{C} \times 5\text{ kgf/chip} \times 90\text{ sec}$ の条件で加熱圧着し、上記フィルム状接着剤を $180^\circ\text{C} \times 5\text{ h}$ の条件で加熱硬化したのち、 $85^\circ\text{C} \times 60\% \text{ RH}$ の条件で168時間吸湿処理した後、 260°C の熱盤上で30秒加熱した後のせん断接着強度が 5 N/chip 以上であり、さらに、上記有機基板に $5\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times 0.4\text{ mm}$ 厚のシリコンチップを $5\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times 40\text{ }\mu\text{ m}$ 厚のフィルム状接着剤でフィルムの $T_g + 100^\circ\text{C} \times 500\text{ gf/chip} \times 3\text{ sec}$ の条件でダイボンディングした後、 $180^\circ\text{C} \times 5\text{ kgf/chip} \times 90\text{ sec}$ の条件で加熱圧着し、上記フィルム状接着剤を $180^\circ\text{C} \times 5\text{ h}$ の条件で加熱硬化したのち、 260°C の熱盤上で30秒加熱した後のピール強度（シリコンチップ引き剥がし強度）が 5 N/chip 以上であることを特徴とする。

上記発泡の発生の有無は、光学顕微鏡（ $\times 20$ 倍）で目視で観測して判定する。上記のせん断接着強度は、Dage製BT2400を用い、測定速度： $500\text{ }\mu\text{ m/sec}$ 、測定ギャップ： $50\text{ }\mu\text{ m}$ の条件で測定する。上記のピール強度は図4に示す接着力試験機で、測定速度 0.5 mm/sec の条件で測定する。

【0058】

本発明の1態様としてのフィルム状接着剤は、使用前の上記フィルム状接着剤の表面エネルギーと、ソルダーレジスト材が付いた有機基板の表面エネルギーの差が、 10 mN/m 以内であることを特徴とする。この差が 10 mN/m を超えると、上記有機基板に対する良好なぬれ性の確保が困難となり、界面接着力が低下する可能性が高くなるため好ましくない。尚、上記表面エネルギーは、水及びヨウ化メチレンに対する接触角の実測値から、下記式（1）～（3）により算出する。

【数1】

$$72.8(1 + \cos \theta_1) = 2[(21.8)^{1/2} \cdot (\gamma^d)^{1/2} + (51.0)^{1/2} \cdot (\gamma^p)^{1/2}] \dots (1)$$

$$50.8(1 + \cos \theta_2) = 2[(48.5)^{1/2} \cdot (\gamma^d)^{1/2} + (2.3)^{1/2} \cdot (\gamma^p)^{1/2}] \dots (2)$$

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \dots (3)$$

【0059】

上記 θ_1 は水に対する接触角(deg)、 θ_2 はヨウ化メチレンに対する接触角(deg)、 γ は表面エネルギー、 γ^d は表面エネルギーの分散成分、 γ^p は表面エネルギーの極性成分である。

尚、上記の接触角は、次のようにして測定した。フィルム状接着剤を適当な大きさに切り取り、両面接着テープでスライドガラスに貼り付けて固定し、上記フィルム状接着剤の表面をヘキサンの洗浄、窒素パーズ処理したのち、60℃30分の条件で乾燥した試料を測定に用いた。なお、接触角の測定面は、フィルム塗工時の基材側とした。接触角は、協和表面科学製(Model CA-D)を用いて、室温で測定した。

【0060】

本発明のフィルム状接着剤は、IC、LSI等の半導体素子と42アロイリードフレーム、銅リードフレーム等のリードフレーム、ポリイミド樹脂、エポキシ樹脂等のプラスチックフィルム、ガラス不織布等基材にポリイミド樹脂、エポキシ樹脂等のプラスチックを含浸、硬化させたもの、アルミナ等のセラミックス等の半導体搭載用支持部材とを貼り合わせるためのダイボンディング用接着材料である。中でも、有機レジスト層を具備してなる有機基板とを貼り合わせるためのダイボンディング用接着材料として好適に用いられる。また、複数の半導体素子を積み重ねた構造のStacked-PKGにおいて、半導体素子と半導体素子とを接着するための接着材料としても好適に用いられる。

【0061】

図5に一般的な構造の半導体装置を示す。

図5において、半導体素子10aは本発明の接着フィルム11aを介して半導体素子支持部材12に接着され、半導体素子10aの接続端子（図示せず）はワイヤ13を介して外部接続端子（図示せず）と電氣的に接続され、封止材14によって封止されている。近年は様々な構造の半導体装置が提案されており、本発明の接着フィルムの用途は、この構造に限定されるものではない。

また、図6に半導体素子同士を接着した構造を有する半導体装置の一例を示す。図6において、一段目の半導体素子10aは本発明の接着フィルム11aを介して半導体素子支持部材12に接着され、一段目の半導体素子10aの上に更に本発明の接着フィルム11bを介して二段目の半導体素子10bが接着されている。一段目の半導体素子10a及び二段目の半導体素子10bの接続端子（図示せず）は、ワイヤ13を介して外部接続端子（図示せず）と電氣的に接続され、封止材（図示せず）によって封止されている。このように、本発明の接着フィルムは、半導体素子を複数重ねる構造の半導体装置にも好適に使用できる。

【0062】

次に、上記したような半導体素子と支持部材との間に本発明のフィルム状接着剤を挟み、加熱圧着して、両者を接着させる。加熱温度は、通常、25～200℃、0.1～300秒間である。その後、ワイヤボンディング工程、必要に応じて封止材による封止工程等の工程を経て、半導体装置（半導体パッケージ）とされる。

【0063】

本発明のフィルム状接着剤は、図7に示すように、接着剤層15のみからなる単層のフィルム状接着剤であることが好ましいが、図8に示すように基材フィルム16の両面に接着剤層15を設けてなる構造でもよい。尚、接着剤層の損傷・汚染を防ぐために適宜接着剤層にカバーフィルムを設けることなどもできる。

【0064】

また、本発明の1態様として、基材層17、放射線硬化型粘接着剤層18、及び上記のフィルム状接着剤層19とがこの順に形成されてなる接着シートが提供される（図9）。上記接着シートは、半導体装置製造工程を簡略化する目的で、

得られた基材付きフィルム状接着剤にダイシングフィルムを積層した一体型の接着シートである。上記の一体型の接着シートは、半導体ウェハの裏面に一体型接着シートのフィルム状接着剤層を加熱しながらウェハ裏面にラミネートし、ダイシングした後、フィルム状接着剤付き半導体素子としてピックアップして使用する。

【0065】

上記のダイシングテープは、感圧型、又はUV型のどちらでも良い。このとき、シリコンウェハに80℃でラミネートした段階で、上記シリコンウェハに対する25℃での90°ピール剥離力と、露光量500mJ/cm²の条件でUV照射した後の放射線硬化型粘接着剤層に対する25℃での90°ピール剥離力の差が5N/m以上であることを特徴とする。上記の90°ピール剥離力は、シリコンウェハ裏面（バックグランド処理面）に80℃でラミネートした後（ラミネート方法は上述）、上記のダイシングテープを室温でラミネートし、その後、露光量500mJ/cm²の条件でUV照射した後のダイシングテープに対する25℃での90°ピール剥離力（1cm幅、図4）を90°方向に引き剥がしたときのピール剥離力である。上記のピール剥離力の差が5N/m未満であると、ピックアップ時に各素子を傷つける傾向にあり好ましくない。

【0066】

本発明のフィルム状接着剤は、半導体素子等の電子部品とリードフレームや絶縁性支持基板等の支持部材の接着材料として、低温ラミネート性及びダイシング後のピックアップ性に優れると共に、良好な熱時接着力及び実装時の高温半田付けの熱履歴に対して優れた信頼性を有し、鉛フリーに対応した半導体パッケージのダイボンド材として好適に使用できる。また、本発明の接着剤組成物又は接着フィルムを用いて半導体素子と支持部材とを接着した構造を含有してなる半導体装置は信頼性に優れる。

【0067】

【実施例】

以下、実施例により本発明を詳細に説明する。本発明は、これらに限定されるものではない。

(実施例 1～3、比較例 1～4)

下記ポリイミド A～E を熱可塑性樹脂として用い、表 1 及び表 2 の配合表に示す通り、フィルム塗工ワニスを調合した。

<ポリイミド A>

温度計、攪拌機及び塩化カルシウム管を備えた 300 ml フラスコに、1, 12-ジアミノドデカン 2.10 g (0.035 モル)、ポリエーテルジアミン (BASF 製、ED2000 (分子量: 1923)) 17.31 g (0.03 モル)、1, 3-ビス (3-アミノプロピル) テトラメチルジシロキサン (信越化学製、LP-7100) 2.61 g (0.035 モル) 及び N-メチル-2-ピロリドン 150 g を仕込み攪拌した。ジアミンの溶解後、フラスコを氷浴中で冷却しながら、無水酢酸で再結晶精製した 4, 4'- (4, 4'-イソプロピリデンジフェノキシ) ビス (フタル酸二無水物) (DSC による発熱開始温度と発熱ピーク温度の差: 2.5℃) 15.62 g (0.10 モル) を少量ずつ添加した。室温で 8 時間反応させたのち、キシレン 100 g を加え、窒素ガスを吹き込みながら 180℃ で加熱し、水と共にキシレンを共沸除去し、ポリイミド溶液を得た (ポリイミド樹脂の Tg: 22℃, 重量平均分子量: 47000, SP 値: 10.2)。

<ポリイミド B>

温度計、攪拌機及び塩化カルシウム管を備えた 300 ml フラスコに、1, 12-ジアミノドデカン 2.10 g (0.035 モル)、ポリエーテルジアミン (BASF 製、ED2000 (分子量: 1923)) 17.31 g (0.03 モル)、1, 3-ビス (3-アミノプロピル) テトラメチルジシロキサン (信越化学製、LP-7100) 2.61 g (0.035 モル) 及び N-メチル-2-ピロリドン 150 g を仕込み攪拌した。ジアミンの溶解後、フラスコを氷浴中で冷却しながら、未精製の 4, 4'- (4, 4'-イソプロピリデンジフェノキシ) ビス (フタル酸二無水物) (DSC による発熱開始温度と発熱ピーク温度の差: 11.1℃) 15.62 g (0.10 モル) を少量ずつ添加した。室温で 8 時間反応させたのち、キシレン 100 g を加え、窒素ガスを吹き込みながら 180℃ で加熱し、水と共にキシレンを共沸除去し、ポリイミド溶液を得た (ポリイミド樹

脂のT_g: 22℃, 重量平均分子量: 42000, SP値: 10.2)。

<ポリイミドC>

温度計、攪拌機及び塩化カルシウム管を備えた300mlフラスコに、1, 12-ジアミノドデカン2.71g (0.045モル)、ポリエーテルジアミン (BASF製、ED2000 (分子量: 1923)) 5.77g (0.01モル)、1, 3-ビス (3-アミノプロピル) テトラメチルジシロキサン (信越化学製、LP-7100) 3.35g (0.045モル) 及びN-メチル-2-ピロリドン113gを仕込み攪拌した。ジアミンの溶解後、フラスコを氷浴中で冷却しながら、無水酢酸で再結晶精製した4, 4'- (4, 4'-イソプロピリデンジフェノキシ) ビス (フタル酸二無水物) (DSCによる発熱開始温度と発熱ピーク温度の差: 2.5℃) 15.62g (0.1モル) を少量ずつ添加した。室温で8時間反応させたのち、キシレン75.5gを加え、窒素ガスを吹き込みながら180℃で加熱し、水と共にキシレンを共沸除去し、ポリイミド溶液を得た (ポリイミド樹脂のT_g: 53℃, 重量平均分子量: 58000, SP値: 10.3)。

<ポリイミドD>

温度計、攪拌機及び塩化カルシウム管を備えた300mlフラスコに、1, 12-ジアミノドデカン5.41g (0.045モル)、ポリエーテルジアミン (BASF製、ED2000 (分子量: 1923)) 11.54g (0.01モル)、ポリシロキサンジアミン (信越シリコーン製、KF-8010 (分子量: 900)) 24.3g (0.045モル) 及びN-メチル-2-ピロリドン169gを仕込み攪拌した。ジアミンの溶解後、フラスコを氷浴中で冷却しながら、4, 4'- (4, 4'-イソプロピリデンジフェノキシ) ビス (フタル酸二無水物) 31.23g (DSCによる発熱開始温度と発熱ピーク温度の差: 2.5℃) (0.1モル) を少量ずつ添加した。室温で8時間反応させたのち、キシレン112.7gを加え、窒素ガスを吹き込みながら180℃で加熱し、水と共にキシレンを共沸除去し、ポリイミド溶液を得た (ポリイミド樹脂のT_g: 25℃, 重量平均分子量: 35000, SP値: 9.8)。

<ポリイミドE>

温度計、攪拌機及び塩化カルシウム管を備えた300mlフラスコに、2, 2-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)プロパン6.83g(0.05mol)、4, 9-ジオキサデカン-1, 12-ジアミン3.40g(0.05mol)、及びN-メチル-2-ピロリドン110.5gを仕込み攪拌した。ジアミンの溶解後、フラスコを氷浴中で冷却しながら、無水酢酸で再結晶精製したデカメチレンビストリメリテート二無水物17.40g(0.10mol)(DSCによる発熱開始温度と発熱ピーク温度の差: 5.0℃)を少量ずつ添加した。室温で8時間反応させたのち、キシレン74gを加え、窒素ガスを吹き込みながら180℃で加熱し、水と共にキシレンを共沸除去し、ポリイミド溶液を得た(ポリイミド樹脂のTg: 73℃, 重量平均分子量: 84300, SP値: 10.9)。

【0068】

なお、表1において、種々の記号は下記のものを意味する。

ESCN-195: 住友化学、クレゾールノボラック型固体状エポキシ樹脂(エポキシ当量200、分子量: 778)、

BE0-60E: 新日本理化学、エチレンオキシド6mol付加体ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂(エポキシ当量: 373、分子量: 746)、

BPO-20E: 新日本理化学、プロピレンオキシド6mol付加体ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂(エポキシ当量: 314、分子量: 628)、

N-730: 大日本インキ化学、フェノールノボラック型液状エポキシ樹脂(エポキシ当量: 175、分子量: 600~800)、

H-1: 明和化成、フェノールノボラック(OH当量: 106、分子量: 653)、

NH-7000: 日本化薬、ナフトールノボラック(OH当量: 175、分子量: 420)、

XL-225: 三井化学、キシリレン変性フェノールノボラック(OH当量: 175、分子量: 420)

TrisPA: 本州化学、トリスフェノールノボラック(OH当量: 141、分子量: 424)、

TPPK: 東京化成、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボラート、

2PZ-CN: 四国化成工業、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、
NMP: 関東化学、N-メチル-2-ピロリドン、

HP-P1: 水島合金鉄、窒化ホウ素 (平均粒子径: $1.0 \mu\text{m}$ 、最大粒子径: $5.1 \mu\text{m}$)、

E-03: 東海ミネラル、シリカ (平均粒子径: $4.0 \mu\text{m}$ 、最大粒子径: $11.4 \mu\text{m}$)、

SE-1: トクヤマ、シリカ (平均粒子径: $0.8 \mu\text{m}$ 、最大粒子径: $3.1 \mu\text{m}$)、

【0069】

【表1】

表1

成分	実施例 1	実施例 2
ポリイミド樹脂 (重量部)	ポリイミドA (100)	ポリイミドA (100)
エポキシ樹脂 (重量部)	ESC N195 (11.7)	ESC N195 (11.7)
エポキシ樹脂 硬化剤 (重量部)	—	Tris P-PA (8.2)
硬化促進剤 (重量部)	—	TPPK (0.1)
フィラー (vol%)	HP-P1 (15)	HP-P1 (15)
溶媒の総量 (重量部)	NMP (420)	NMP (420)

【0070】

【表 2】

表 2

成分	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
ポリイミド樹脂 (重量部)	ポリイミド B (100)	ポリイミド C (100)	ポリイミド D (100)	ポリイミド E (100)
エポキシ樹脂 1 (重量部)	ESC N195 (11.7)	ESC N195 (11.7)	—	—
エポキシ樹脂 2 (重量部)	—	BEO-60E (14.4)	N-730 (6.5)	BPO-20E (14.4)
エポキシ樹脂 硬化剤 (重量部)	Trisp -PA (8.2)	NH-7000 (13.7)	H-1 (3.9)	XL-225 (8.0)
硬化促進剤 (重量部)	TPPK (0.1)	TPPK (0.2)	2PZ-CN (0.2)	TPPK (0.2)
フィラー (vol%)	HP-P1 (15)	HP-P1 (5)	HP-P1 (5)	SE-1 (10)
溶媒の総量 (重量部)	NMP (420)	NMP (420)	NMP (420)	NMP (450)

【0071】

このワニス を 40 μ m の厚さに、基材（剥離剤処理 PET）上に塗布し、オーブン中で 80℃ 30 分、続いて 150℃ 30 分加熱し、その後、室温で基材から剥がして、フィルム状接着剤を得た。

実施例 1～2、及び比較例 1～4 のフィルム状接着剤の特性評価結果を表 3、表 4 に示す。

【0072】

【表 3】

表 3

項目		実施例 1	実施例 2
表面エネルギー () 内はレジストとの 表面エネルギーの差 (mN/m)		38 (3)	39 (2)
フロー量 (μ m)		435	542
tan δ ピーク温度 ($^{\circ}$ C)		30.7	21.7
ピール剥離力 (N/m)	対ウェハ	141	172
	対ダイシング テープ	50	40
ダイシング時のチップ飛び		無	無
ピックアップ性		○	○
耐発泡性		○	○
せん断接着強度 (N/chip)		15.0	14.1
ピール強度 (N/chip)		40.0	39.0
耐リフロー性		○	○
耐湿信頼性		○	○

【0073】

【表 4】

表 4

項目		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
表面エネルギー () 内はレジストとの 表面エネルギーの差 (mN/m)		38 (3)	40 (1)	27 (14)	41 (0)
フロー量 (μ m)		2810	635	2103	430
tan δ ピーク温度 ($^{\circ}$ C)		21	62	34	79
ピール 剥離力 (N/m)	対ウェハ	183	13	40	2
	対ダイシン	12	10	30	—
	グテープ				
ダイシング時のチップ飛び		無	無	無	有
ピックアップ性		○	△	×	—
耐発泡性		×	○	×	△
せん断接着強度 (N/chip)		8.3	17.0	6.4	24.0
ピール強度 (N/chip)		15.4	52.0	7.3	41.0
耐リフロー性		×	○	×	○
耐湿信頼性		○	○	△	△

【0074】

<表面エネルギー>

フィルム状接着剤又はレジスト材付き有機基板を両面接着テープでスライドガラスに貼り付けて固定し、上記フィルム状接着剤又はレジスト材付き有機基板の表面をヘキサンで洗浄し、窒素パージ処理したのち、60 $^{\circ}$ C30分の条件で乾燥した試料を用い、水及びヨウ化メチレンに対する接触角を協和表面科学製 (Mo

d e l C A-D) を用いて、室温で測定した。フィルム状接着剤については、フィルム塗工時の基材側を測定面とした。

上記接触角の実測値を用いて、下記式によりフィルム状接着剤又はレジスト材付き有機基板の表面エネルギーを算出した。

【数 2】

$$72.8(1+\cos \theta_1)=2[(21.8)^{1/2} \cdot (\gamma^d)^{1/2}+(51.0)^{1/2} \cdot (\gamma^p)^{1/2}] \dots (1)$$

$$50.8(1+\cos \theta_2)=2[(48.5)^{1/2} \cdot (\gamma^d)^{1/2}+(2.3)^{1/2} \cdot (\gamma^p)^{1/2}] \dots (2)$$

$$\gamma=\gamma^d+\gamma^p \dots (3)$$

上記 θ_1 は水に対する接触角 (d e g)、 θ_2 はヨウ化メチレンに対する接触角 (d e g)、 γ は表面エネルギー、 γ^d は表面エネルギーの分散成分、 γ^p は表面エネルギーの極性成分である。尚、レジスト材付き有機基板の表面エネルギーは 41 mN/m であった。

<フロー量>

$10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 40 \mu \text{ m}$ 厚サイズのフィルム状接着剤 (未硬化フィルム) をサンプルとし、上記サンプルの上に $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 50 \mu \text{ m}$ 厚サイズのユーピレックスフィルムを重ね合わせ、2枚のスライドガラス (MAT S U N A M I 製、 $76 \text{ mm} \times 26 \text{ mm} \times 1.0 \sim 1.2 \text{ mm}$ 厚) の間に挟み、 180°C の熱盤上で 100 kgf/cm^2 の荷重をかけ、 120 sec 加熱圧着した後の上記ユーピレックスフィルムからはみ出し量を、目盛り付き光学顕微鏡で観測したときの最大値をフロー量とした。

【0075】

<tan δ ピーク温度>

180°C 5 h の条件で加熱硬化したフィルム状接着剤について、レオメトリックス製粘弾性アナライザー R S A-2 を用いて、フィルムサイズ $35 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 40 \mu \text{ m}$ 厚、昇温速度 5°C/min 、周波数 1 Hz 、測定温度 $-100 \sim 300^\circ \text{C}$ の条件で測定し、Tg 付近の tan δ ピーク温度を測定した。

<ピール剥離力>

ウェハに対するピール剥離力：調製後の $40\mu\text{m}$ 厚のフィルム状接着剤（未硬化フィルム）1をシリコンウェハ3の裏面に、図2に示されるロール2と、支持台4とを有する装置を用いてラミネートした。その際、装置のロール温度： 80°C 、線圧： $4\text{kgf}/\text{cm}$ 、送り速度： $0.5\text{m}/\text{min}$ の条件で、 5inch 、 $300\mu\text{m}$ 厚のシリコンウェハ3の裏面に上記フィルム状接着剤1をラミネートした。その後、図3に示す方法でフィルム状接着剤1（ 1cm 幅）を 90° 方向に引き剥がしたときのピール剥離力を、ウェハに対するピール剥離力とした（測定速度： $100\text{mm}/\text{min}$ ）。

フィルム状接着剤の放射線硬化型粘接着剤層に対するピール剥離力：上記ウェハ付きフィルム状接着剤1のウェハに対向する面の他面に、さらに放射線硬化型粘接着剤層としてのUV型ダイシングテープ5をラミネートした。ラミネート条件は、装置のロール温度を室温（ 25°C ）としたことを除いて上記のフィルム状接着剤のラミネート条件と同様とした。その後、（株）オーク製作所製UV-330 HQP-2型露光機を用い、波長 $300\sim 450\text{nm}$ （ランプの電力： 3kW 、照度： $15\text{mW}/\text{cm}^2$ ）、露光量 $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ の条件で図4中矢印で示される方向から上記ダイシングテープに放射線を照射した。次に、図4に示す方法でダイシングテープ（ 1cm 幅）を 90° 方向に引き剥がしたときのピール剥離力を、フィルム状接着剤の放射線硬化型粘接着剤層（ダイシングテープ）に対するピール剥離力とした（測定速度： $100\text{mm}/\text{min}$ ）。

【0076】

<ダイシング時のチップ飛び及びピックアップ性>

上記の条件で、 5inch 、 $400\mu\text{m}$ 厚のシリコンウェハ裏面にフィルム状接着剤をラミネートし（ラミネート温度： 80°C ）、続いて上記のダイシングテープを上記と同様の条件でラミネートし、その後、ダイサーを用いて、ダイシング速度 $10\text{mm}/\text{sec}$ 、回転数 30000rpm の条件で、 $5\text{mm}\times 5\text{mm}$ サイズにダイシングしたときのチップ飛びの有無を観測し、上記チップ飛びが10%以下のときをチップ飛びなしとした。尚、ウェハ端部のチップ切り出し残部の飛びは評価の対象外とした。

次に、上記チップ飛びなしのサンプルについて、ダイシングテープ側を上記と

同様の条件で露光した後、個々のチップについてピンセットでピックアップしたときのダイシングテープとフィルム状接着剤間の剥離性が良好、すなわちピックアップ可能なチップが90%以上であることをピックアップ性の基準とした。

<耐発泡性>

表面に厚さ15 μ mのソルダーレジスト層が付いた厚さ0.1mmの有機基板に5mm \times 5mm \times 0.55mm厚のガラスチップを5mm \times 5mm \times 40 μ m厚のフィルム状接着剤でフィルムのTg（ここではtan δ ピーク温度）+100 $^{\circ}$ C \times 500gf/chip \times 3secの条件でダイボンディングした後、180 $^{\circ}$ C \times 5kgf/chip \times 90secの条件で加熱圧着し、上記フィルム状接着剤を180 $^{\circ}$ C5hの条件で加熱硬化したのち、85 $^{\circ}$ C85%RHの条件で15時間吸湿処理した後、260 $^{\circ}$ Cの熱盤上で30秒加熱したときのサンプルを、光学顕微鏡（ \times 20倍）で目視で観測したとき、発泡がフィルム全体の10%以下であることを、耐発泡性の基準とした。

<せん断接着強度>

上記と同様の有機基板に3.2mm \times 3.2mm \times 0.4mm厚のシリコンチップを3.2mm \times 3.2mm \times 40 μ m厚のフィルム状接着剤でフィルムのTg+100 $^{\circ}$ C \times 500gf/chip \times 3secの条件でダイボンディングした後、180 $^{\circ}$ C \times 5kgf/chip \times 90secの条件で加熱圧着し、上記フィルム状接着剤を180 $^{\circ}$ C5hの条件で加熱硬化したのち、85 $^{\circ}$ C60%RHの条件で168時間吸湿処理した後、260 $^{\circ}$ Cの熱盤上で30秒加熱した後、Dage製BT2400を用い、測定速度:500 μ m/sec、測定ギャップ:50 μ mの条件でせん断接着強度を測定した。

【0077】

<ピール強度>

上記と同様の有機基板に5mm \times 5mm \times 0.4mm厚のシリコンチップを5mm \times 5mm \times 40 μ m厚のフィルム状接着剤でフィルムのTg+100 $^{\circ}$ C \times 500gf/chip \times 3secの条件でダイボンディングした後、180 $^{\circ}$ C \times 5kgf/chip \times 90secの条件で加熱圧着し、上記フィルム状接着剤を180 $^{\circ}$ C5hの条件で加熱硬化したのち、260 $^{\circ}$ Cの熱盤上で30秒加熱した後、

図10に示す接着力評価装置を用い、測定速度: 0.5 mm/sec の条件でピール強度を測定した。

<耐リフロー性>

表面に厚さ $15\text{ }\mu\text{m}$ のソルダーレジスト層が付いた、銅配線 (配線高さ $12\text{ }\mu\text{m}$) 付きの厚さ 0.1 mm の有機基板に、 $6.5\text{ mm}\times 6.5\text{ mm}\times 280\text{ }\mu\text{m}$ 厚のシリコンチップを $6.5\text{ mm}\times 6.5\text{ mm}\times 40\text{ }\mu\text{m}$ 厚のフィルム状接着剤で、フィルムの T_g (ここでは $\tan\delta$ ピーク温度) $+100^\circ\text{C}\times 500\text{ gf/chip}\times 3\text{ sec}$ の条件でダイボンディングした後、 $170^\circ\text{C}3\text{ min}$ の条件でワイヤボンディング相当の熱履歴をかけ、その後、トランスファモールドを行い (金型温度: 180°C 、キュアタイム: 2 min)、封止材をオープン中で $180^\circ\text{C}5\text{ h}$ の条件で加熱硬化して半導体パッケージを得た (CSP 96 pin 、封止領域: $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ 、厚み: 0.8 mm)。このパッケージを恒温恒湿器中で $30^\circ\text{C}60\%\text{ RH}192\text{ h}$ 吸湿処理した後、TAMURA製IRリフロー装置 (パッケージ表面ピーク温度: 265°C 、温度プロファイル: パッケージ表面温度を基準にし、JEDEC規格に沿って調整) に3回繰り返し投入し、日立製作所製超音波探査映像装置HYE-FOUCUSを用いて、ダイボンディング層の剥離、及び破壊の有無を調べた。その後、パッケージの中心部を切断し、切断面を研磨した後、オリンパス製金属顕微鏡を用いて、パッケージの断面を観察し、ダイボンディング層の剥離、及び破壊の有無を調べた。これらの剥離、及び破壊が認められないことを耐リフロー性の評価基準とした。

<耐湿信頼性>

耐湿性評価は、上記パッケージを温度 121°C 、湿度 100% 、 $2.03\times 10^5\text{ Pa}$ の雰囲気 (プレッシャークッカーテスト: PCT処理) で72時間処理後に、上記の方法で剥離を観察することにより行った。剥離の認められなかったものを○とし、剥離のあったものを×とした。

表4及び表5から、本発明のフィルム状接着剤は、極薄ウエハの保護テープ、又は貼り合わせるダイシングテープの軟化温度よりも低い温度でウエハ裏面にラミネートでき、かつウエハの反り等の熱応力を低減でき、ダイシング時のチップ飛びも無く、ピックアップ性も良好であり、半導体装置の製造工程を簡略化でき

、さらに耐熱性及び耐湿信頼性に優れるものであることが分かった。

【0078】

【発明の効果】

本発明のフィルム状接着剤は、極薄ウェハの保護テープ、又は貼り合わせるダイシングテープの軟化温度よりも低い温度でウェハ裏面にラミネートできる。また、本発明のフィルム状接着剤は、ウェハの反り等の熱応力を低減でき、ダイシング時のチップ飛びもなく、ピックアップ性も良好であることから、半導体装置の製造工程を簡略化できる。さらに本発明のフィルム状接着剤は、耐熱性及び耐湿信頼性に優れるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明に関わるラミネート方法の一例である。

【図2】

本発明に関わるラミネート方法の一例を示す図である。

【図3】

シリコンウェハに対する90°ピール剥離力の測定に関する一例を示す図である。

【図4】

ダイシングテープに対する90°ピール剥離力の測定に関する一例を示す図である。

【図5】

一般的な構造の半導体装置の一例を示す図である。

【図6】

半導体素子同士を接着した構造を有する半導体装置の一例を示す図である。

【図7】

接着剤層15のみからなる単層のフィルム状接着剤の断面図である。

【図8】

基材フィルム16の両面に接着剤層15を設けてなるフィルム状接着剤の断面図である。

【図 9】

基材フィルム 17 と接着剤層 18 とカバーフィルム 19 とを備えるフィルム状接着剤の断面図である。

【図 10】

プッシュプルゲージを用いたピール強度測定方法を表す図である。

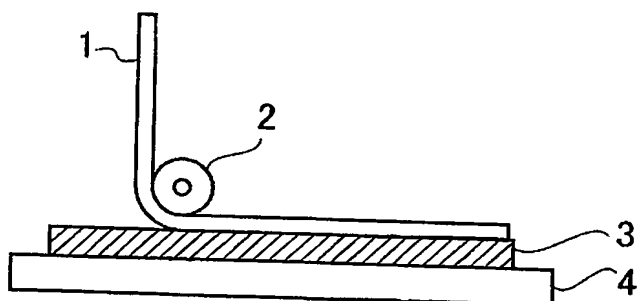
【図 11】

ポリイミドの主鎖骨格の種類とフロー量との関係を表す図である。

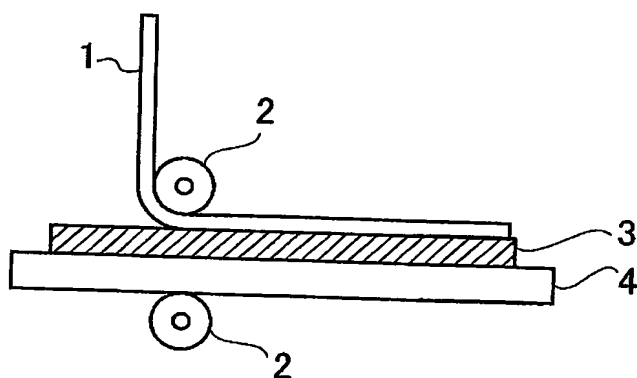
【書類名】

図面

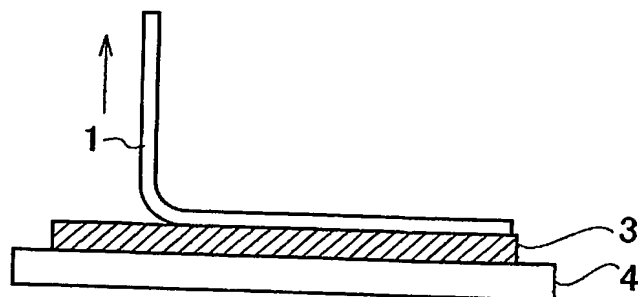
【図 1】



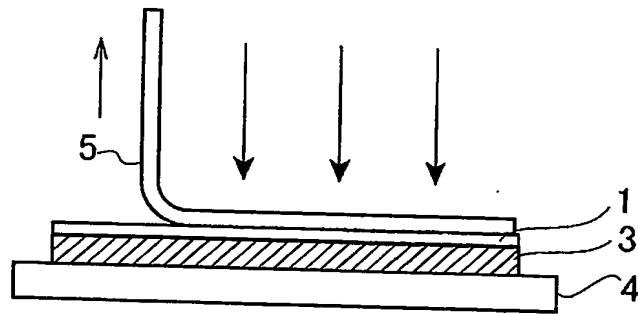
【図 2】



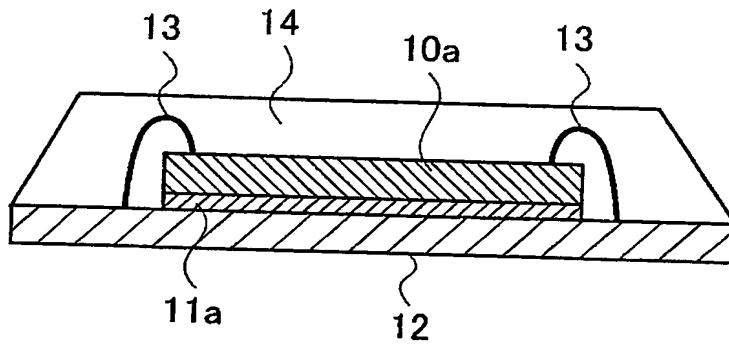
【図 3】



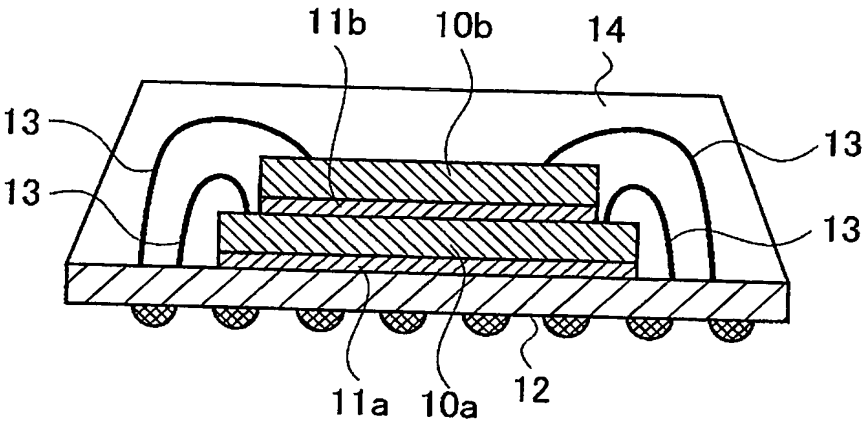
【図 4】



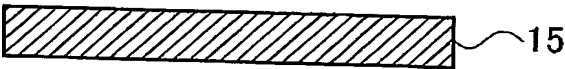
【図 5】



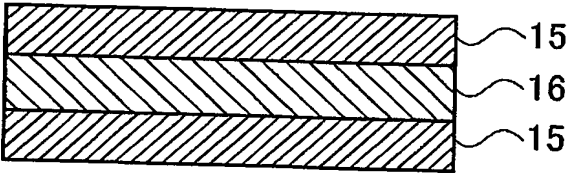
【図 6】



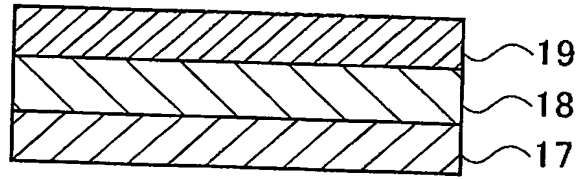
【図 7】



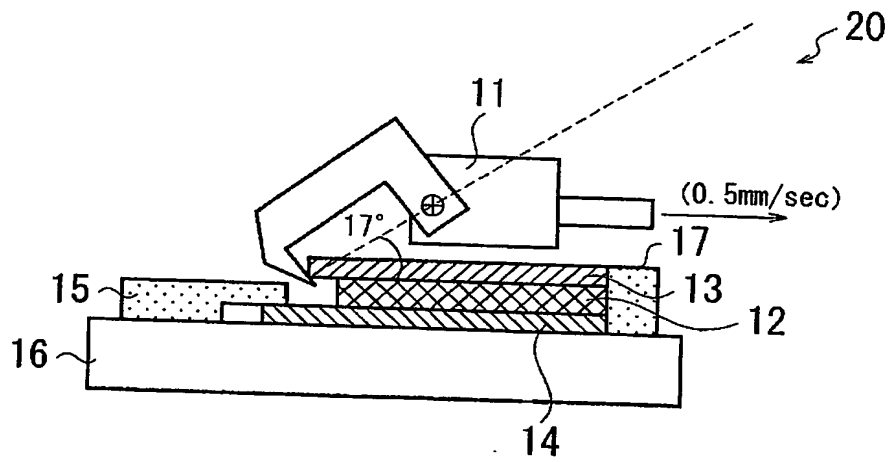
【図 8】



【図 9】



【図 10】



【図 11】

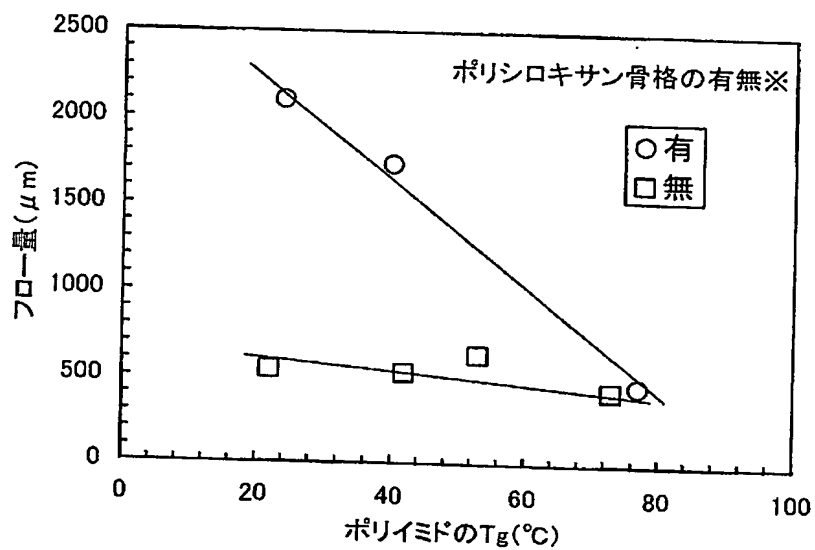
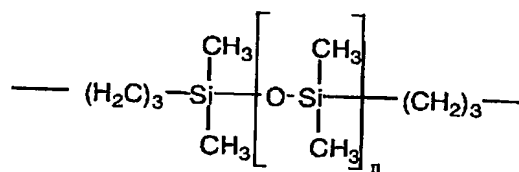


図 使用ポリイミドのT_gとフィルムのフロージ量との関係

※ポリシロキサン骨格



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 極薄ウェハの保護テープ又は貼り合わせるダイシングテープの軟化温度よりも低い温度でウェハ裏面にラミネートできるフィルム状接着剤を提供する。

【解決手段】 少なくとも接着剤層を有してなるフィルム状接着剤であって、前記接着剤層は、(A) SP値が $10.0 \sim 11.0$ (cal/cm^3) $1/2$ であるポリイミド樹脂、及び (B) 室温で固体状のエポキシ樹脂を含有し、

$\tan \delta$ ピーク温度が $-20 \sim 60^\circ\text{C}$ かつフロー量が $100 \sim 1500 \mu\text{m}$ であるフィルム状接着剤。

【選択図】 なし

特願 2003-166187

ページ: 1/E

出願人履歴情報

識別番号

[000004455]

1. 変更年月日

1993年 7月27日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

氏 名

日立化成工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.